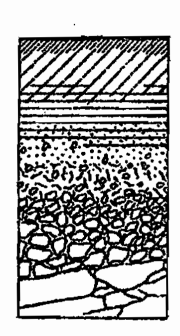
Lj. NALOVIC

avec la collaboration de :

E. GAVINELLI
J. PETARD

LES METHODES D'ANALYSES DES SOLS ET DES EAUX UTILISEES AU LABORATOIRE DU CENTRE D'ADIOPODOUME



OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE-MER



CENTRE D'ADIOPODOUMÉ – COTE D'IVOIRE

LES METHODES D'ANALYSES DES SOLS ET DES EAUX UTILISEES AU LABORATOIRE DU CENTRE D'ADIOPODOUME

par Lj. NALOVIC
avec la collaboration de
E. GAVINELLI
J. PETARD

PLAN

INTRODUCTION

Le sol étant un matériau très complexe, il est difficile d'obtenir des résultats d'une grande précision.

A cause de la grande hétérogénéité des sols, même des résultats très précis ne sont valables que pour la prise analysée. Il est donc évident que pour l'analyse des sols, une technique simple et rapide, permettant la répétition fréquente, est préférable.

Le choix de méthodes pour les analyses physiques et chimiques courantes des sols, utilisées au laboratoire du Centre d'Adiopodoumé a été fonction de plusieurs facteurs.

D'une façon générale une standardisation des méthodes employées dans les laboratoires d'analyses des sols des différents instituts de recherche des régions tropicales est souhaitable.

Du point de vue de l'application des méthodes et techniques courantes utilisées dans les laboratoires de l'ORSTOM (notamment à Bondy), les sols de Côte d'Ivoire ne présentent aucune difficulté particulière. Ces sols sont en majorité fortement désaturés, moyennement argileux, faiblement acides, non calcaires et non salés.

Une technique de travail en grande série (20-60 échantillons) a été adoptée pour faire face à la demande de nombreuses sections (20) du centre, (environ 5.000 échantillons de sols par an, à raison de 10 déterminations par échantillon en moyenne).

D'autre part, les conditions locales de travail et le matériel disponible ont été aussi un facteur déterminant dans le choix des méthodes et techniques analytiques.

Ces méthodes et techniques analytiques destinées en premier lieu aux techniciens de laboratoire sont décrites avec le plus de détails possibles.

Pour les chercheurs intéressés par le principe de ces méthodes les nombreuses références bibliographiques ont été notées à chaque fois où cela a été possible.

Les modifications éventuellement apportées ont été toujours faites dans le sens d'une simplication de la technique déjà existante mais justifiée par des essais effectués au laboratoire.

---

1. ANALYSES PHYSIQUES DES SOLS

1.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Mode opératoire :

- Les échantillons arrivés au laboratoire sont étalés immédiatement sur les plateaux en contreplaqué et séchés à l'air, à l'abri du soleil, pendant quelques jours.
- Une fois secs, les échantillons sont pesés et ensuite broyés à l'aide d'un mortier avec pilon en porcelaine et tamisés avec une passoire à trous ronds de 2 mm (34 NFX 11 101). Ce broyage doit être fait de façon à ne pas écraser les débris des roches. Toutefois les échantillons destinés aux analyses physiques ne sont pas broyés mais simplement forcés à la main au travers d'un tamis de 2 mm à mailles carrées. Dans le cas ou la terre est très cohérentes, on doit parfois s'aider d'un pilon en bois pour réduire les mottes.
- Après le tamisage, la "terre fine" (fraction inférieure à 2 mm) et les graviers sont pesés et le pourcentage de refus est calculé.
- Certains dosages sont effectués directement sur la terre fine (pH, bases échangeables, capacité d'échange et des analyses physiques) alors que pour les autres la terre fine est broyée et passée au tamis de 0,2 mm (24 NFX 11 105).
- Avant de faire une prise de terre fine soit pour un des dosages soit pour le tamisage à 0,2 mm, les échantillons sont bien homogénéisés au moyen d'un répartiteur.
- Après le tamisage les échantillons de terre sont conservés dans des boîtes en carton et les gravillons dans des sacs en plastique.

- Lorsque les analyses chimiques et physiques sont terminées,les échantillons des terres présentant un intérêt particulier pour des études ultérieures éventuelles, sont mis dans des boîtes transparentes en matière plastique, constituant ainsi une collection représentative pour les pays étudiés.

Remarques :

- Il est évidemment très important que la prise de "terre fine" bien homogénéisée, prélevée pour le broyage et le tamisage à 0,2 mm soit entièrement passée à travers le tamis.

- Les différentes analyses (carbone, azote, humus) ont été effectuées sur les échantillons broyés et passés aux tamis de 0,1, 0,2 et 0,5 mm de Ø. Les résultats obtenus sur les échantillons tamisés à 0,5 mm sont légèrement inférieurs à ceux obtenus sur les échantillons à 0,1 et 0,2. Par contre les résultats obtenus sur les échantillons à 0,1 et 0,2 sont sans différence significative.

1.2. MESURE DU pH (méthode électrométrique)

Principe :

Le pH d'une solution est le cologarithme de son activité en ions H^+ :

$$pH = -\log (H^+)$$

La méthode électrométrique est basée sur la mesure de différence de potentiel existante entre une électrode de verre et une électrode de référence (calomel - KCl saturé), plongée dans la même solution. Cette différence de potentiel est une fonction linéaire du pH de la solution.

La mesure du pH se fait sur la suspension du sol soit dans l'eau, soit dans une solution de chlorure de potassium N. Le rapport liquide-sol est 1/2,5 (1,2,39 - Voir paragraphe 5 Bibliographie).

Matériel :

- pH-mètre "TACUSSEL",Type U8 (précision ± 0,03 pH)
- Agitateur magnétique
- Bécher de 100cc.

Mode opératoire :

- 20 g de "terre fine" (voir paragraphe 1,1) sont placés dans un bécher de 100cc.
- Ajouter 50cc. d'eau distillée
- Mélanger à l'aide d'une baguette en verre et laisser en contact 2-3 heures.
- Plonger les électrodes avec précaution dans la suspension (sur l'agitateur magnétique en marche).
- Attendre la stabilisation de l'appareil et lire le pH.

Remarques :

- Avant chaque série de mesures,le pH-mètre doit être étalonné à l'aide de solutions tampons de pH différents (4 et 7).
- Veiller à ce que l'électrode au calomel soit toujours remplie de KCl saturé.
- Pendant la mesure, retirer le bouchon de l'électrode au calomel.
- L'électrode au calomel doit être conservée dans une solution de KCl saturée et l'électrode de verre dans l'eau distillée.

1.3. - ANALYSE GRANULOMETRIQUE (méthode avec la pipette de Robinson).

Principe :

La terre est dispersée au pyrophosphate de sodium par agitation après la destruction des matières organiques par l'eau oxygénée.

Les fractions de 0 à 0,002 mm (argile) et de 0,002 à 0,02 mm (limon fin) sont déterminées sur les prélèvements effectués par la pipette de Robinson, après un temps de sédimentation suivant la loi de Stokes.

Les fractions de 0,02 à 0,05 mm (limon grossier) et les sables sont déterminées par le tamisage à sec (2,16,43, 44,45).

La méthode est reproductible à ± 1 %

Matériel :

- Bécher de 800cc, forme haute
- Verre de montre
- Allonge de sédimentation
- Capsule en verre pyrex de 50cc.
- Capsule en porcelaine de 300cc.
- Tamiseur n° 18 et 24 (NFX 11 501)
- Agitateur rotatif
- Pipette de Robinson
- Chronomètre
- Dessicateur

Réactifs :

- Eau oxygénée à 50 volumes, technique.
- Ammoniaque concentrée.
- Solution de pyrophosphate de sodium à 50 g/l.

Mode opératoire :

Destruction de la matière organique

- Déposer 20 g de "terre fine", séchés à l'étuve à 105°C pendant 4 heures, au fond d'un bécher de 800cc forme haute.
- Ajouter 50cc d'eau oxygénée à 50 volumes, couvrir le bécher par le verre de montre et laisser la destruction s'effectuer à froid d'abord, en agitant de temps en temps.
- L'attaque est continuée à chaud sur une plaque chauffante réglable à la température de 80°C environ, pour éviter l'ébullition et la décomposition rapide de l'eau oxygénée.
- Rajouter l'eau oxygénée par fractions de 10cc jusqu'à destruction totale de la matière organique (le liquide surnageant doit être clair et une nouvelle fraction d'eau oxygénée ne doit plus produire de mousse).
- On ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et l'on porte le bécher à ébullition en vue de détruire l'excès d'eau oxygénée.

Dispersion

- Transvaser le contenu du bécher dans une allonge de sédimentation à l'aide d'une pissette.
- Ajouter 400cc d'eau distillée et 20cc de la solution de pyrophosphate de sodium à 50 g/l.
- L'allonge est agitée mécaniquement pendant 1 heure (50 t/min) et ensuite amenée à 1000cc avec de l'eau distillée.
- Agiter l'allonge énergiquement par retournement (à la main) en vue de mettre en suspension le dépôt éventuellement formé.
- Laisser l'allonge débouchée au repos sous la pipette de Robinson et attendre le temps de prélèvement des différentes fractions.

- Dans chaque série d'échantillons à analyser ajouter un "blanc" (l'allonge contenant 20cc de la solution de pyrophosphate de sodium à 50 g/l, amenée à 1000cc avec de l'eau distillée). La température est relevée avant le prélèvement à l'aide d'un thermomètre plongé dans le blanc.

Prélèvements

- Les prélèvements des différentes fractions sont effectués suivant le tableau ci-dessous (n°1) qui donne les temps et les profondeurs à respecter. Ce tableau est basé sur le principe suivant : les particules mises en suspension tombent avec une vitesse constante qui est fonction de leur diamètre et de la température de la suspension. (Exemple : 4 minutes et 48 secondes après la mise de l'allonge au repos à la température de 20°C, les 10 premiers centimètres de la suspension contiennent uniquement des particules inférieures à 0,02 mm.

Tableau n° 1

Température °C.	Particules de 0,002 mm. de ∅				Particules de 0,02 mm. de ∅ Temps de chute pour 10 cm en minutes-secondes
	Temps de chute pour 10 cm en heures-minutes	Profondeur de décantation ou de prélèvement en cm après :			
		8 heures	7 heures	6 heures	
20	8,00	10,0	8,8	7,5	4,48
21	7,48	10,3	9,0	7,7	4,41
22	7,37	10,5	9,2	7,9	4,34
23	7,26	10,8	9,4	8,1	4,28
24	7,16	11,0	9,7	8,3	4,22
25	7,06	11,3	9,9	8,5	4,15
26	6,56	11,5	10,1	8,7	4,10
27	6,47	11,8	10,3	8,9	4,04
28	6,38	12,1	10,6	9,1	3,59
29	6,29	12,3	10,8	9,3	3,54
30	6,21	12,6	11,0	9,5	3,48

(Argile + Limon)

- 30 secondes avant le temps de prélèvement, plonger la pipette de Robinson de 20cc, le robinet fermé à la profondeur indiquée sur le tableau n°1.
- Ouvrir le robinet à temps et aspirer lentement et de façon continue pour remplir la pipette.
- Fermer le robinet lorsque le liquide monte au-dessus de celui-ci.
- L'excès de liquide est vidé par le robinet à trois voies.
- Remonter la pipette et vider le contenu dans une capsule tarée de 50cc.
- Le contenu de la capsule est évaporé à l'étuve à 105°C, refroidi au dessicateur et pesé à la balance de précision (A).
- Un prélèvement est également effectué sur le "blanc" et traité comme l'échantillon à analyser. Le résultat pour l'argile + limon est corrigé par le poids de "blanc" (B).

(Argile)

- Répéter la même opération après avoir laissé la suspension au repos entre 6 et 8 heures (voir tabl. 1).
- Prélever à la profondeur indiquée, 20cc de la suspension ne contenant que des particules inférieures à 0,002 mm.
- Procéder comme précédemment et corriger le poids de l'argile (C) par le poids de "blanc" (B).

(Sables)

- Eliminer la suspension par un siphonnage à 20 cm de profondeur, après un temps double de celui qui a été observé pour le prélèvement de l'argile + limon.
- Ramener le volume à 1 litre avec de l'eau du robinet et ajouter 3cc de la solution de pyrophosphate de sodium.

- Agiter énergiquement et laisser au repos.
- Répéter l'opération jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide.
- Transvaser les sables à l'aide d'une pissette dans une capsule en porcelaine de 300cc.
- Décanter l'eau et amener à sec à l'étuve à 105°C.
- La totalité du sable est refroidie, pesée (D) et ensuite passée aux tamis (NFX 11 501) n° 24 et 18.
- La fraction restant sur le tamis n°24 (0,2 mm de ∅) représente les sables grossiers (E).
- La fraction restant sur le tamis n°18 (0,05 mm de ∅) représente les sables fins (F).
- La fraction entre 0,02 et 0,05 mm (limons grossiers) est obtenue par différence.

Calcul :

A = poids de l'argile + limon + pyrophosphate
B = poids de pyrophosphate
C = poids de l'argile
D = poids total du sable
E = poids du sable grossier
F = poids du sable fin

Les poids sont donnés en g pour 20cc de la suspension.

$$(C - B) \times \left(\frac{1000 \times 100}{20 \times 20}\right) = (C - B) \times 250 = \text{ARGILE g \%}$$

$$(A - C) \times 250 = \text{LIMON g \%}$$

$$(D - E - F) \times \frac{100}{20} = (D - E - F) \times 5 = \text{LIMON GROSSIER g \%}$$

$$F \times 5 = \text{SABLE FIN g \%}$$

$$E \times 5 = \text{SABLE GROSSIER g \%}$$

Remarques :

- Si l'échantillon est très organique, l'attaque à froid peut durer 12 heures. Si la mousse formée risque de

déborder du bécher, ajouter quelques gouttes d'alcool éthylique pour diminuer la tension superficielle.

- Faire un essai avec la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour un échantillon moyen en l'évaporant dans un bécher pour s'assurer que le résidu sec n'est pas trop important.
- Si l'emploi du pyrophosphate ne donne pas satisfaction pour la dispersion de terre calcaire, utiliser l'hexamétaphosphate de sodium en même quantité.
- La pipette de Robinson est étalonnée au départ par pesée précise de son contenu en eau distillée qui est comparé au poids de même volume d'eau distillée prélevée par une pipette étalon (Prolabo). Une correction est apportée dans le calcul (argile et limon) si nécessaire.
- La pipette de Robinson est montée sur un rail, ce qui permet le travail en série de 20 (échantillons) et plus.
- Pour le travail en série, il est indispensable d'établir avant chaque série un tableau de temps pour les prélèvements et les siphonnages en fonction de la température (voir les tableaux n°2 et 3).

Tableau n° 2 - Exemple pour le prélèvement de l'argile + limon à la température de 23°C.

N° des échant.	Temps d'agitation	Temps de pipetage
1	1 minute	(1 + 4,28) = 5,28 min.
2	3 minutes	(3 + 4,28) = 7,28 "
3	5 "	(5 + 4,28) = 9,28 "
4	7 "	(7 + 4,28) = 11,28 "
5	9 "	(9 + 4,28) = 13,28 "
6	11 "	(11+ 4,28) = 15,28 "
7	13 "	(13+ 4,28) = 17,28 "
8	15 "	(15+ 4,28) = 19,28 "
9	17 "	(17+ 4,28) = 21,28 "
10	19 "	(19+ 4,28) = 23,28 "
etc...		

Tableau n° 3 - Exemple pour le siphonnage de sables à la température de 23°C.

N° des échant.	Temps d'agitation	Temps de siphonnage
1	1 minute	(2 x 4,28+ 1)= 9,56mn.
2	3 minutes	(2 x 4,28+ 3)= 11,56 "
3	5 "	(2 x 4,28+ 5)= 13,56 "
4	7 "	(2 x 4,28+ 7)= 15,56 "
5	9 "	(2 x 4,28+ 9)= 17,56 "
6	11 "	(2 x 4,28+11)= 19,56 "
7	13 "	(2 x 4,28+13)= 21,56 "
8	15 "	(2 x 4,28+15)= 23,56 "
9	17 "	(2 x 4,28+17)= 25,56 "
10	19 "	(2 x 4,28+19)= 27,56 "
etc...		

1.4. - <u>ANALYSE D'AGREGATS</u> (indice d'instabilité structurale)

<u>Principe</u> :

La terre est mise en contact avec de l'eau après avoir subi des différents traitements (l'eau, alcool et benzène).

Le pourcentage d'agrégats supérieur à 0,2 mm, qui a résisté à ces traitements est déterminé par tamisage sous l'eau à l'aide de l'appareil de FEODOROFF.

La quantité d'éléments fins (0 - 0,02 mm) mise en suspension au cours des manipulations sans avoir été préalablement dispersée est également déterminée par la pipette de ROBINSON (13.22.25).

L'erreur théorique maxime est de l'ordre de 3 - 5 %.

<u>Matériel</u> :

- Béchers de 250cc
- Erlenmeyer de 750cc
- Capsule en porcelaine ou cristallisoir de 1 litre.
- Boîte à tare de 50cc avec couvercle
- Allonge de sédimentation
- Appareil de FEODOROFF
- Pipette de ROBINSON
- Dessicateur

<u>Réactifs</u> :

- <u>Benzène</u>
- <u>Alcool éthylique</u> à 95°

<u>Mode opératoire</u> :

- Trois prises de 10 g de terre sont placées dans des béchers de 250cc.
- Dans le bécher n°1 la terre est humectée par 10cc d'alcool éthylique.

- Dans le bécher n°2 on ajoute 10cc de benzène.
- Le bécher n°3 est brutalement rempli avec de l'eau distillée.(Un écart de 5 min. entre ces trois opérations permet de traiter une série de 10 échantillons).
- Après 5 minutes les béchers n°1 et 2 sont également remplis d'eau et laissés au repos 30 minutes.
- Le contenu du bécher n°1 est transvasé dans un erlenmeyer de 750cc sur lequel est marqué un repère à 300cc. On utilise la pissette pour transvaser le contenu du bécher de façon à ne pas détruire les agrégats.
- Le volume est amené à 300cc, l'erlenmeyer bouché est agité 20 fois par retournements.
- Le contenu de l'erlenmeyer est transvasé quantitativement sur un tamis de 0,2 mm, de 10 cm de ∅, à l'aide d'une pissette.
- Le tamis est posé dans une capsule en porcelaine ou un cristallisoir de 1 litre.
- On tapote le tamis sur le fond de la capsule pour chasser l'air emprisonné et on effectue immédiatement avec le tamis, 20 mouvements hélicoïdaux aller et retour, (amplitude 120°), à l'aide de l'appareil de FEODOROFF.
- On recueille les agrégats restés sur le tamis dans une capsule d'abord et après décantation dans une boîte à tare préalablement.
- Les agrégats sont séchés à l'étuve à 105°C, refroidis et pesés.
- Les résultats sont exprimés en % du sol séché à l'air.
- Les filtrats sont transvasés dans les allonges de sédimentation et ensuite amenés au volume de 1000cc (dans le cas du tamisage à la main) ou 1200cc, si on a utilisé l'appareil de FEODOROFF.
- Les suspensions sont homogénéisées pendant 15 minutes par retournements. La fraction correspondant à l'argile + limon est prélevée ensuite à l'aide d'une pipette ROBINSON (voir paragraphes 1, 3 : Analyse granulométrique).

Calcul :

$$\frac{(A + L)\ \%\ \text{maximum}}{\text{moyenne arith. du \% d'agrégats} > 0{,}2\ \text{mm} - 0{,}9\ \text{de SG \%}} = \text{S ou IS}$$

Remarques :

- Chaque technicien doit tester la méthode de la façon suivante. On essaye sur un même échantillon un nombre de rotations variables de tamis, effectuées par l'appareil de FEODOROFF, allant de 10 jusqu'à 40. Choisir le nombre de coups de tamis au delà duquel le taux d'agrégats ne diminue plus de façon sensible (figure n°1, voir annexes).
- Les sables grossiers sont obtenus par une analyse granulométrique avec dispersion préalable (voir paragraphe 1.3.).
- Dans la plupart des cas on peut éviter de prélever la fraction A + L sur la prise traitée à l'alcool éthylique, car le maximum est presque toujours obtenu sur la prise traitée au benzène (cas de terre avec argile supérieure 15 %) ou sur la prise sans prétraitement (argile inférieure 15 %).

1.5. - PERMEABILITE (coefficient de filtration)

Principe :

Le coefficient de percolation K est déterminé à partir du volume d'eau percolée à travers une colone de terre remaniée, dont la surface, la hauteur et la quantité de terre sont connues (13,14,17).

L'erreur relative observée au cours des séries de mesures correctement exécutées, est inférieure à 10 %.

Matériel :

- Série de tubes en verre Pyrex de 160 mm de hauteur et de diamètre intérieur de 32 mm (surface S = 8 cm2). Les tubes sont fermés à la base par un morceau de toile (moustiquaire) de 0,5 mm de maille environ. Les fonds des colonnes sont couverts d'une couche de 20 mm de graviers de 3, 4 mm de Ø environ, disposés bien horizontalement pour éviter le colmatage de la toile.
- Un bac d'alimentation à niveau constant contenant de l'eau, permet la percolation à charge constante.

Mode opératoire :

- Une prise de sol de 50 g est nécessaire.
- Le tube garni de graviers est posé dans le bécher de 250cc forme haute.
- On ajoute de l'eau de façon à ce que le niveau commun dans le bécher et dans le tube s'établisse à 2 cm environ au-dessus de la surface supérieure de la colonne de graviers.
- On introduit progressivement 1/5 de l'échantillon de terre de façon que les particules tombent au milieu du tube.
- On égalise le niveau de terre par des mouvements rotatifs du tube (le tube plongeant dans l'eau).

- On ajoute ensuite de l'eau dans le bécher jusqu'à ce que le niveau dans la colonne soit à 2 cm au-dessus du niveau de la terre.
- On ajoute la 2ème fraction de terre de 10 g environ de la même façon.
- On égalise à nouveau le contenu du tube par des mouvements rotatifs et ainsi de suite jusqu'à épuisement de l'échantillon.
- Le tube plein de terre est rempli d'eau jusqu'à 1 cm du bord et placé sur une rampe.
- On relie le tube au bac d'alimentation à niveau constant.
- L'eau de percolation recueillie pendant les 5 premières minutes est éliminée et l'on mesure le volume percolé pendant 1 heure.

Calcul :

Pour chaque échantillon, on établit le coefficient K exprimé en cm d'eau/heure (soit en Log. 10 K).

e = hauteur en cm de la colonne de terre (les 20 mm de graviers non compris).

V = Volume en cc recueilli au cours de la première heure de percolation.

H = Hauteur en cm dans le tube entre la toile filtrante (limite inférieure de la colonne d'eau) et la surface libre de l'eau.

S = Section intérieure du tube en cm^2.

$$K = \frac{e.\ V.}{H.\ S.}$$

Remarques :

- La reproductibilité de la méthode dépend essentiellement de la façon dont la colonne est remplie de terre. Le dégazage de la terre doit être aussi complet que possible car la présence d'air peut pertuber totalement la détermination.
- Les grains de terre doivent toujours tomber dans un excès d'eau.
- Dans le cas de terre riche en matières organiques, (faible densité) introduire la prise de terre en plus de 5 fois.

1.6. - MESURE DE L'HUMIDITE A DIFFERENTS pF

Principe :

On applique aux échantillons de sol préalablement saturés d'eau, une pression déterminée d'air comprimé à l'aide d'un dispositif de presse à membrane.

Les échantillons sont ensuite amenés à sec à 105°C et l'humidité correspondant à la pression appliquée est calculée (3,17,23,41,42).

Les pressions appliquées aux échantillons sont données soit en cm d'eau soit en atmosphères. L'énergie de rétention par le sol (potentiel capillaire) est exprimée par le log. de la pression appliquée en centimètres d'eau en utilisant alors la notation pF

Matériel

- Presse à membrane de RICHARDS (pour les pressions supérieures à 1 atm.)
- Appareil à membrane poreuse (pour les pressions inférieures à 1 atm.)
- Boîte à tare de 50cc avec couvercle.
- Dessicateur.

Mode opératoire :

- L'échantillon de terre, bien homogénéisé, est versé dans une bague en plastique, posée sur la membrane.
- La membrane avec les bagues est placée dans un bain d'eau de façon que le niveau d'eau déborde largement la surface de membrane et humecte la terre.
- La terre humectée est laissée en contact avec un excès d'eau.
- Après au moins 16 heures de contact, l'excès d'eau est éliminé et le montage de l'appareil effectué.
- Les pression appliquées aux échantillons pour différents pF à l'aide d'un manomètre (détendeur) monté sur

le réservoir d'air comprimé sont données dans le tableau n°4 et figure n°2 (voir annexes).

Tableau n° 4

pF	Pressions		pF	Pressions	
	en cm de Hg	en cm d'eau		en cm de Hg	en cm d'eau
1,6	3	41	3,1	96,5	1.310
1,7	3,8	52	3,2	121,6	1.649
1,8	4,6	65	3,3	152	2.066
1,9	6,1	83	3,4	192,3	2.612
2,0	7,6	104	3,5	241,7	3.289
2,1	9,9	131	3,6	304	4.132
2,2	12,2	164	3,7	380	5.165
2,3	15,2	207	3,8	482,6	6.563
2,4	19	260	3,9	608	8.264
2,5	24,3	328	4,0	760	10.330
2,6	30,4	412	4,1	965,2	13.130
2,7	38	521	4,2	1.216	16.528
2,8	47,9	654			
2,9	60,8	824			
3,0	76	1.033			

- Pour la plupart des sols, 24 heures de pression sont suffisantes pour atteindre le point d'équilibre (absence d'égouttement d'eau).
- L'échantillon est alors transvasé dans une boîte à tare et pesés à la balance de précision.
- La boîte à tare ouverte ainsi que son couvercle, sont portés à l'étuve à 105°C pendant 4 heures, puis refermés et refroidis dans un dessicateur, est pesée à nouveau, l'humidité est calculée pour le pF donné.

Calcul :

V = poids de la boîte à tare
V1 = poids de la boîte à tare + sol humide
V2 = poids de la boîte à tare + sol sec

$$\frac{V1 - V2}{V2 - V} \cdot 100 = H \text{ à } pF\ x \quad \text{ou} \quad pF\ x$$

Remarques :

- Si on utilise l'appareil à membrane poreuse, la bague avec échantillon est placée sur une rondelle en papier filtre et non directement sur la membrane en céramique.
- Une colonne de mercure est utilisée pour contrôler les pressions inférieures à 1 atm.
- La membrane de l'appareil de RICHARDS (pressions inférieures à 1 atm.) doit être laissée quelques heures en contact avec de l'eau avant utilisation. La même membrane peut servir pour deux déterminations successives.

1.7. - HUMIDITE A 105°C

Matériel :

- Boîte à tare de 50cc Ø 5 cm.
- Dessicateur

Mode opératoire :

- Une prise de terre séchée à l'air (entre 10-20 g) est placée dans une boîte à tare préalablement tarée.
- La prise de terre avec la boîte à tare sont pesées sur la balance de précision.
- La boîte ouverte, avec son couvercle est portée à l'étuve pendant 4 heures à la température de 105-110°C.
- La boîte est fermée et placée dans un dessicateur.
- Après refroidissement la boîte est pesée avec précision et la teneur en eau en % de terre séchée à 105°C est calculée.

Calcul :

P = poids de boîte à tare

P1 = poids de boîte à tare avec la terre séchée à l'air.

P2 = poids de boîte à tare avec la terre séchée à 105°C.

$$H\ \%\ \text{à}\ 105°C = \frac{P1 - P2}{P2 - P} \times 100$$

2. ANALYSE CHIMIQUE DES SOLS

2.1. - DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE (méthode Walkley et Black)

Principe :

Le carbone organique est transformé (oxydé) en gaz carbonique par une quantité connue de la solution de bichromate de potassium.

Le bichromate de potassium en excès est titré par une solution de sel de Mohr.

L'oxydation à froid n'étant pas totale, les résultats doivent être multipliés par un facteur de correction théorique (2,51,53,63,64,65).

Matériel :

- Erlenmeyer de 400cc
- Burette de précision de 50cc
- Burette automatique de 20cc "Methrou".
- Agitateur magnétique avec barreau.
- Eprouvettes graduées de 20 et 200cc.

Réactifs :

- Solution de bichromate de potassium N

  Dissoudre 49,035 g de bichromate de potassium PA séché à l'étuve à 150°C, dans 1000cc d'eau distillée.
- Solution de sel de Mohr. 0,5 N, environ

  Dissoudre 196,05 g de sel de Mohr. pesé au trébuchet, dans 1000cc d'acide sulfurique 0,5 N environ.
- Solution d'acide sulfurique 0,5 N, environ

  Ajouter 14cc d'acide sulfurique conc. PA (D=1,84) dans 1000cc environ d'eau distillée.
- Solution de diphénylamine

  Dissoudre 0,5 g de diphénylamine PA dans 100cc d'acide sulfurique conc. PA.
  Verser la solution sulfurique dans 20cc d'eau distillée.
  Conserver le réactif dans un flacon coloré.
- Fluorure de sodium en poudre PA.

Mode opératoire :

- Une prise de terre, passée au tamis de 0,2 mm, contenant entre 10 et 25 mg de C organique, est mise dans un erlenmeyer de 400cc.
- Additionner 10cc de la solution de bichromate de potassium N, à l'aide d'une burette de précision.
- Ajouter 20cc d'acide sulfurique concentré à l'éprouvette graduée.
- Agiter vigoureusement et laisser au repos sur une feuille d'amiante.
- Après 30 minutes ajouter :

eau distillée	200cc
fluorure de sodium	5 gouttes
solution de diphénylamine	3 gouttes

- L'excès de bichromate non réduit est titré par la solution de sel de Mohr. 0,5 N environ.

Calcul :

Théoriquement, 1cc de bichromate de potassium N, oxyde de 3 mg de carbone organique. Corriger par le facteur 100/77 (oxydation à froid) :

1cc de $K_2Cr_2O_7$ N = 3,9 mg de carbone organique

V = nombre de cc de la solution de sel de Mohr utilisés

a = coefficient de correction de la solution de sel de Mohr.

$$\frac{(10 - Va) \times 0{,}0039 \times 1000}{\text{prise de terre en g}} = \text{C g ‰}$$

Remarques :

- Pour déterminer le coefficient de correction de la solution de sel de Mohr., faire un dosage à blanc dans les mêmes conditions. Si pour 10cc de bichromate de potassium N, le nombre de cc de la solution de sel de Mohr. est n, le coefficient correctif sera 10/n.

- Pour déterminer la prise de terre contenant entre 10 et 25 mg de carbone on utilise la teneur en azote préalablement déterminée en supposant que le rapport C/N du sol de Côte d'Ivoire est 14 (voir tableau n°5)

Tableau n° 5

N %	Poids de terre	N %	Poids de terre
0,01	8	0,15	0,8
0,02	5	0,2	0,5
0,03	3	0,3	0,3
0,04	2,5	0,4	0,25
0,05	2	0,5	0,20
0,06	2	0,6	0,20
0,07	1,5	0,7	0,15
0,08	1,5	0,8	0,15
0,09	1	0,9	0,10
0,10	1	1	0,10

- Si la teneur en azote n'est pas connue, calculer les quantités de solution de sel de Mohr. 0,5 N correspondant à la limite des dosages (10 et 25 mg de carbone dans la prise de sol). Refaire les dosages, dont les résultats tombent hors des limites, en modifiant la prise de terre.
- Pour chaque série, faire un témoin avec du sable calcine.
- Le flourure de sodium peut être remplacé par l'acide phosphorique (10cc).

2.2. - DOSAGE DE L'AZOTE ORGANIQUE (Méthode Kjeldahl)

Principe :

L'azote des matières organiques azotées est minéralisé au moyen de l'acide sulfurique concentré, en présence d'un catalyseur et transformé en ammoniaque.

L'ammoniaque ainsi obtenue, fixée par l'acide sulfurique sous forme de sulfate d'ammonium est déplacée par la lessive de soude et entraînée par la vapeur d'eau dans une solution d'acide borique.

Le dosage est effectué par volumétrie (2,6,29,31,39,64).

Matériel :

- Rampe à chauffage électrique pour matras.
- Appareil, générateur de vapeur d'eau.
- Matras Kjeldahl de 300cc, col rodé.
- Entonnoir de 30 mm Ø
- Burette de précision de 25cc.
- Bécher de 250cc.

Réactifs :

- Acide sulfurique concentré PA.
- Catalyseur de minéralisation

  Mélanger intimement :

sulfate de potassium PA.	2 parties
sulfate de cuivre PA.	0,2 "
et sélenium en poudre	0,1 "

  (convient également le catalyseur de minéralisation Prolabo 22.550).
- Lessive de soude, environ 10 N
- Solution d'acide sulfurique, titré à 0,1 N
- Solution d'acide borique à 4 %

  Dissoudre 40 g d'acide borique dans 1000cc d'eau distillée bouillante.

- Indicateur

  A/ Solution de vert de bromocrésol à 1 % dans l'alcool.

  B/ Solution de rouge de méthyl à 0,2 % dans l'alcool.

  Mélanger 3 parties de la solution A avec une partie de la solution B.

Mode opératoire :

- 2 g de terre, passés au tamis de 0,2 mm, sont introduits dans un matras de 300cc, col rodé.
- Ajouter 2 g de catalyseur de minéralisation.
- Ajouter 15cc d'acide sulfurique concentré.
- Placer le matras sur une rampe à chauffage électrique en le couvrant avec un entonnoir.
- Chauffer le matras d'abord doucement, et ensuite fortement jusqu'à limpidité totale du contenu du matras.
- Maintenir l'ébullition moderne encore 30 minutes.
- Laisser refroidir, puis rincer l'entonnoir et le col du matras par de l'eau distillée.
- Adapter le matras à l'appareil, générateur de vapeur d'eau.
- Verser 60cc de lessive de soude 10 N, en circuit fermé.
- Laisser la vapeur entraîner l'ammoniaque libérée. L'opération d'entraînement dure environ 15 à 20 minutes.
- Recueillir l'ammoniaque dans un bécher contenant 20cc de la solution d'acide borique à 4 % et quelques gouttes d'indicateur. La coloration rouge de l'indicateur vire au vert dès les premières fractions d'ammoniaque.
- Titrer l'ammoniaque distillé, par l'acide sulfurique 0,1 N, jusqu'au retour de l'indicateur au rouge.

Calcul :

(1cc d'acide sulfurique 0,1 N = 1,4 mg d'azote)

$$\frac{\text{Lecture de burette en cc x 1,4 x 1000}}{\text{prise de terre en g x 1000}} = \text{N g ‰}$$

Remarques :

- Le temps de minéralisation dépend de la nature de l'échantillon et varie de 1 à 5 heures.
- Du fait que l'azote organique constitue plus de 99 % de la totalité d'azote du sol, les teneurs obtenues par la méthode de Kjeldahl peuvent être considérées comme celles de l'azote total.

2.3. - DOSAGE DES MATIERES HUMIQUES

Principe :

Les matières humiques totales sont extraites par la solution 0,1 M de pyrophosphate de sodium (pH voisin de 10).

L'acide humique est précipité par l'acide sulfurique et séparé de l'acide fulvique.

Le carbone des matières humiques totales et de l'acide humique est dosé par la méthode Anne (oxydation par la solution de bichromate de potassium en milieu sulfurique à chaud).

Le taux de carbone de l'acide fulvique est calculé par différence : C (matières humiques totales) - C (acide humique) = C (acide fulvique) (19,61).

Matériel :

- Agitateur rotatif.
- Centrifugeuse (3000 tours/minute) avec tubes de plus de 100cc.
- Etuve réglée à 60°C.
- Agitateur magnétique avec barreau.
- Burette automatique de 20cc "Methrom".
- Erlenmeyers de 100cc et de 250cc.
- Entonnoirs à tige courte de 70 mm Ø
- Jeux de pipettes de précision de 5 à 100cc.
- Poire aspirante.
- Papier filtre (filtration rapide).

Réactifs :

- Solution de pyrophosphate de sodium 0,1 M (pH voisin à 10)

  Dissoudre 44,6 g de pyrophosphate de sodium (10.H_2O) PA dans 1000cc d'eau distillée (vérifier le pH).
- Acide sulfurique concentré PA.

- Solution d'acide sulfurique 0,1 N environ.

  Ajouter 2,7cc de l'acide sulfurique concentré dans 1000cc d'eau distillée.

- Solution de soude 0,1 N environ

  Dissoudre 4 g de soude en pastilles dans 1000cc d'eau distillée.

- Solution de bichromate de potassium à 2 %

  Dissoudre 20 g de bichromate de potassium PA dans 500cc d'eau distillée.

  Additionner par 500cc l'acide sulfurique concentré.

  Homogénéiser, laisser refroidir et amener à 1000cc.

- Solution de bichromate de potassium titré à 0,5 N

  Peser très exactement 24,52 g de bichromate de potassium PA séché à l'étuve à 150°C, et dissoudre dans 1000 d'eau distillée.

- Solution de sel de Mohr 0,2 N environ

  Dissoudre 78,5 g de sel de Mohr dans 500cc d'eau distillée.
  Ajouter 20cc d'acide sulfurique concentré et amener à 1000cc avec de l'eau distillée.

- Solution de diphénylamine

  Dissoudre 0,5 g de diphénylamine PA dans 100cc d'acide sulfurique concentré PA.
  Verser la solution sulfurique dans 20cc d'eau distillée.
  Conserver le réactif dans un flacon coloré.

- Fluorure de sodium en poudre PA.

Mode opératoire :

Extraction

- Une prise de terre entre 5 et 20 g (contenant 0,1 - 0,18 % de carbone total), passée au tamis de 0,5 mm, est placée dans un tube de centrifugation.
- Ajouter à la pipette 100cc de solution de pyrophosphate de sodium.
- Fermer le tube et agiter pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur rotatif.
- Laisser en contact une nuit et agiter de nouveau 5 minutes avant de procéder à la centrifugation à 3000 tours par minute pendant 10 à 15 minutes.
- Filtrer le liquide surnageant sur filtre rapide dans un erlenmeyer de 100cc.

Dosage des matières humiques totales

- Un prélèvement, entre 10 et 40cc, du filtrat précédent est placé dans un erlenmeyer de 250cc à col large. (Le prélèvement est choisi en fonction de la richesse en matières humiques).
- L'erlenmeyer est placé dans l'étuve à 60°C jusqu'à évaporation totale du liquide.
- Ajouter 10cc de la solution de bichromate de potassium à 2 % sur le résidu sec.
- Placer un petit entonnoir sur le col de l'erlenmeyer
- Porter l'erlenmeyer à ébullition sur une plaque chauffante.
- Maintenir l'ébullition pendant 5 minutes sans dépasser 220°C.
- Retirer l'erlenmeyer de la plaque, laisser refroidir et rincer l'entonnoir.
- Titrer l'excès de solution de bichromate de potassium par une solution de sel de Mohr 0,2 N en présence de fluorure de sodium et de dyphénylamine comme indicateur.
- Titrer la solution de sel de Mohr par la solution de bichromate de potassium 0,5 N.
- Pour chaque série d'échantillons, faire un témoin dans les mêmes conditions, partant de 10cc de bichromate de potassium à 2 %.

Séparation des acides humiques des acides fulviques

- Un prélèvement de 40cc du filtrat précédent est placé dans un tube de centrifugation.
- Ajouter lentement 4cc d'acide sulfurique concentré PA.
- Laisser reposer une nuit et centriger à 6000 tours par minute, pendant 5 minutes.
- Eliminer le liquide surnageant (acides fulviques) et laver le culot de centrifugation par 20cc d'acide sulfurique 0,1 N.
- Répéter la centrifugation et le lavage du culot encore une fois.

- Ajouter le minimum de solution de soude 0,1 N pour dissoudre les acides humiques.
- Transvaser la totalité de la solution des acides humiques dans un erlenmeyer de 250cc et l'amener à sec dans l'étuve à 60°C.
- Doser le carbone des acides humiques comme précédemment.

Calcul :

1cc de la solution de sel de Mohr N correspond à 3 mg de C.
1cc de la solution de sel de Mohr 0,2 N correspond à :
3 mg de C x 0,2 = 0,6 mg de C

V = nombre de cc de la solution de sel de Mohr pour témoin
V'= nombre de cc de la solution de sel de Mohr pour l'essai.

$$\frac{(V - V') \times 0{,}6 \text{ mg} \times 1000}{\text{prise de terre en g}} = \text{C g ‰}$$

Remarques :

- Si la terre est très argileuse, floculer l'argile par la solution de sodium à 1 % avant la centrifugation.
- Compter 5 minutes d'ébullition à partir de la première goutte de condensation sur l'entonnoir.
- Pour que l'oxydation s'effectue dans les meilleures conditions, le rapport : $K_2Cr_2O_7$ réduit/$K_2Cr_2O_7$ oxydé doit être compris entre 0,6 et 1,65.
- Toutefois l'expérience montre que ses limites sont beaucoup plus larges.
- La teneur en acide fulvique est obtenue par différence:
  C ‰ des acides fulviques =
  C ‰ des matières humiques totales - C ‰ des acides humiques
- Le coefficient d'humification qui donne la quantité de carbone humifié est obtenu par le rapport suivant :

$$\frac{\text{C ‰ des mat. hum. tot.} \times 100}{\text{C total ‰}} = \text{Carbone humifié \%.}$$

2.4. - METHODE DE DETERMINATION DES BASES ECHANGEABLES

2.4.1. - Extraction

Principe :

Des cations du sol sont déplacés par une solution normarle d'acétate d'ammonium dans l'eau à pH 7,0, au moyen d'une colonne de percolation (33,34,52,54).

Les bases extraites sont ensuite dosées par la spectrophotométrie de flamme (20).

Matériel :

- Colonne de percolation avec le robinet, de 30 mm de diamètre et 300 mm de longueur, avec support.
- Fiole jaugée de 250cc.
- Sable de quartz de 1 mm environ de diamètre, Merck référence 7530, lavé à l'acide nitrique, abondamment rincé à l'eau et chauffé à 350°C.
- Coton hydrophile (chirurgical).

Réactifs :

- Solution d'acétate d'ammonium N à pH 7,0

  (pour 1 litre de solution)
  Ajouter 57,5cc d'acide acétique cristallisable PA dans environ 700cc d'eau distillée et mélanger.
  Ajouter 71,5cc d'ammoniaque PA de D = 0,90 et mélanger.
  Compléter à 1000cc avec de l'eau distillée.
  Ajuster à pH 7,0 à l'aide d'un pH-mètre, en ajoutant soit de l'acide acétique soit de l'ammoniaque.

Mode opératoire :

- 20 g de "terre fine" sont mélangés à l'aide d'une spatule, sur une feuille de cellophane épaisse, avec 30 g environ de sable de quartz.
- La colonne de percolation est préparée de la façon suivante :
- On introduit dans la colonne un tampon de coton hydro-

phile, moyennement tassé, de 2 cm de hauteur environ, puis 10 g de sable quartzeux grossier.

- On introduit ensuite le mélange sol-quartz par petites fractions en tournant la colonne entre chaque adition pour améliorer ce mélange.
- La colonne est placée verticalement sur un support, le robinet ouvert.
- Verser lentement de la solution d'acétate d'ammonium, en quantité nécessaire pour saturer le mélange sol-quartz, puis un excès (2, 3 cm au-dessus du quartz), jusqu'à commencement d'écoulement goutte à goutte dans une fiole jaugée de 250cc.
- Fermer le robinet et laisser en contact pendant 30 minutes.
- Ouvrir le robinet et laisser écouler complètement l'acétate d'ammonium dans la fiole.
- Répéter l'opération 4 fois et terminer la percolation par fractions de 25 à 30cc jusqu'à ce que la fiole soit pleine au trait de jauge. La percolation doit durer 3 heures environ.
- Une partie du percolat, bien homogénéisé, est prélevée pour le dosage spectrophotométrique de bases échangeables.

Remarques :

- En cas de sol particulièrement riche en base échangeable la prise est réduite à 10 g.

2.4.2. - Dosage des bases échangeables (spectrophotométrie de flamme)

Principe :

La solution à analyser est finement dispersée dans une flamme appropriée non lumineuse. A la suite d'excitations atomiques, la flamme devient plus ou moins colorée et et lumineuse, en fonction du nombre des atomes excités.

De cette façon on peut déduire la concentration de la solution analysée de la mesure de la densité de lumière de la flamme.

La couleur de la flamme (longueur d'onde) étant fonction de la structure atomique, est spécifique pour chaque élément.

En présence de plusieurs éléments dans la solution à analyser un filtre optique qui n'est perméable que pour une longueur d'onde correspondante permet la détermination sélective d'un seul élément.
La mesure de la densité de lumière de la flamme est effectuée à l'aide d'une photo-cellule, transformant la lumière en courant électrique, susceptible de faire dévier un spot lumineux sur un cadran gradué.
Les mesures sont effectuées en comparant une solution de la concentration connue avec la solution à analyser.

Matériel :

- L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme "EPPENDORF".
- Béchers de 25cc en plastique

Mode opératoire :

- La mise en route de l'appareil, réglage, étalonnage et mode opératoire sont expliqués en détail par le constructeur (voir manuel d'utilisation).
- Les dosages sont effectués en milieu d'acétate d'ammonium N.
- Les mélanges gazeux utilisés et leurs pressions sont donnés dans le tableau n°5.

Tableau n° 5

Elément	Mélange gazeux	Carburant en mm d'eau	Air comprimé en kg/cm2
Ca	Acétylène-air	160	0,5
Mg	Hydrogène-air	500	0,5
K	Butane-air	40x	0,5
Na	Butane-air	40x	0,5

x La pression de carburant pour le dosage du potassium et du sodium a été modifiée par rapport à celle préconisée par le constructeur à la suite d'une légère modification de l'appareil.

Calcul :

Dans les conditions de dosage citées ci-dessus (20 g de terre percolées par 250cc de solution d'acétate d'ammonium), les solutions-étalons suivantes ont été utilisées, permettant les lectures directes :

Ca - solution de 50 γ/cc = 3,125 meq %
Mg - solution de 30 γ/cc = 3,10 meq %
K - solution de 10 γ/cc = 0,32 meq %
Na - solution de 10 γ/cc = 0,54 meq %

Remarques :

- Les solutions à analyser, contenant des particules solides, sont préalablement filtrées.
- L'étalonnage de l'appareil est fait fréquemment, à cause de l'instabilité du courant électrique. Pour un travail prolongé (en série) les béchers avec la solution sont placés dans un plateau tournant de 13 places, contenant : un bécher d'eau distillée, un bécher avec de la solution étalon de concentration connue. De cette façon, l'opérateur répète l'étalonnage de l'appareil après 10 mesures successives.

- Les interférences possibles sont évitées dans la plupart des cas par les dilutions successives de la solution à analyser. En présence de fortes concentrations d'un élément interférent , la courbe de correction est utilisée.
- Les courbes représentatives des sommes étalons de K - Ca et Mg sont linéaires. Celle du sodium n'est pratiquement linéaire que jusqu'à 30 ppm.
- Une comparaison des méthodes pour le dosage du calcium et du magnésium a été faite. Les résultats obtenus par la spectrophotométrie de flamme, la complexométrie et les méthodes de référence sont donnés dans le tableau n°6 et présentés graphiquement (figures n°3 et 4, voir annexes).

Tableau n° 6

Nos des échant.	Nos des séries	Spectrophotométrie de flamme		Complexométrie		Méthode de référence		Spectrophotométrie de flamme	
		Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	K	Na
DRC 41	1	0,34	0,35	0,28	0,22	0,25	0,43	0,45	0,06
FKA 1343	2	0,35	0,25	0,40	0,03'	0,31	0,28	0,38	0,32
1342	3	0,44	0,30	0,50	0,25	0,31	0,46	0,38	0,30
PG 782	4	0,71	5,80'	0,80	0,90	0,31	1,23	2,30	8,80
NG 485	5	0,32	11,45	0,72	13,15	0,37	12,30	0,44	1,10
PG 814	6	0,45	3,10'	0,55	0,35	0,56	0,74	1,50	6,50
FKA 1341	7	1,08	0,70	1,10	0,45	1,06	0,74	0,49	0,13
DRC 9	8	1,38	0,75	1,40	0,50	1,12	0,52	0,42	0,06
7	9	1,45	5,96	1,50	6,00	1,38	5,39	2,10	0,07
5	10	2,32	2,82	2,80	2,40	2,37	2,36	0,59	0,08
4	11	2,65	2,40	3,25	2,05	2,94	2,32	0,40	0,08
1	12	4,00	2,45	4,65	1,80	3,94	2,15	1,10	0,17
8	13	5,88	1,65	6,30	1,05	5,88	1,60	0,58	0,07
NG 641	14	7,15	3,70	7,30	3,90	6,00	2,66	0,67	0,23
FKB 683	15	10,37	4,90	11,25	4,35	10,45	4,20	0,49	0,60
IR 316	16	11,85	18,98	13,00	19,50	12,25	19,29	0,57	0,66
661	17	12,25	1,90	12,75	2,13	12,75	1,82	0,90	0,09
291	18	17,66	2,76	18,12	2,18	17,75	2,56	1,00	0,22

Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus sont exprimés en meq %.

- Pour le dosage du calcium la méthode à l'oxalate d'ammonium est utilisée comme méthode de référence, pour le magnésium on emploie la méthode au phosphate ammoniaco-magnésien.
- Les dosages ont été faits en milieu acétique.

2.5. - MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE (sol non calcaire)

2.5.1. - Extraction

Principe :

La détermination de la capacité d'échange est faite dans la même colonne de percolation, après l'extraction des bases échangeables. Le complexe absorbant est saturé par l'ion Ca^{++} au moyen d'une solution de chlorure de calcium N à pH 7,0 en excès.

L'excès de chlorure de calcium est éliminé en grande partie par la percolation avec une solution de chlorure de calcium 0,1 N.

L'ion Ca^{++} total, est déplacé ensuite par l'ion K^{+} et dosé par la complexométrie (18,33,39,54).

Matériel :

- Erlenmeyer de 600cc avec un repère à 500 et 150cc.
- Fiole jaugée de 500cc.
- Réservoirs en plastique de grande capacité (30 litres) contenant les solutions de percolation (travail en série).

Réactifs :

- Solution de chlorure de calcium N à pH 7,0

(pour 1 litre de solution A)

Ajouter 30cc de triéthanolamine PA dans 900cc d'eau distillée et bien homogénéiser.
Additionner la solution par 10cc d'acide nitrique concentré PA.(D = 1,33) et compléter à 1000cc avec de l'eau distillée.

(pour 1 litre de solution B)

Dissoudre 147 g de chlorure de calcium hydraté ($2H_2O$) PA dans 1000cc d'eau distillée.
Mélanger les solutions A et B et ajuster à pH 7,0 à l'aide d'un pH-mètre, soit par l'addition de triéthanolamine soit par l'acide nitrique au 1/2

- <u>Solution de chlorure de calcium 0,1 N</u>

  Préparer une solution 0,1 N de chlorure de calcium à partir de la solution N en le diluant 10 fois.

- <u>Solution de nitrate de potassium N</u>

  (pour 1 litre de solution)

  Dissoudre 101 g de nitrate de potassium PA dans 1000cc d'eau distillée et vérifier la neutralité de la solution.

<u>Mode opératoire</u> :

(1ère percolation)

- Remplir la colonne par la solution de chlorure de calcium N.
- Laisser écouler lentement 20 à 25cc de percolat, dans l'erlenmeyer de 600cc et fermer le robinet.
- Maintenir le contact pendant 15 minutes et ouvrir le robinet.
- Répéter l'opération 3 à fois et terminer la percolation jusqu'à 500cc, lentement (goutte à goutte).
- Le percolat est éliminé et l'erlenmeyer vide est mis à nouveau sous la colonne. La percolation doit durer 3 heures environ.

(2ème percolation)

- Percoler par petites fractions jusqu'à 150cc de la solution de chlorure de calcium 0,1 N.
- Bien égoutter en effectuant une surpression à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et éliminer le percolat.

(3ème percolation)

- Placer la fiole jaugée de 500cc sous la colonne de percolation.
- Percoler lentement par la solution de nitrate de potassium N jusqu'au trait de jauge. La percolation doit durer 3 heures environ.
- Le percolat, bien homogénéisé est conservé pour le dosage du calcium et du chlore.

Remarques :

- Dans chaque série d'échantillons à analyser un témoin, de capacité d'échange connue est introduit.
- Un essai blanc, contenant la même quantité de sable de quartz et coton hydrophile est également introduit dans chaque série.

2.5.2. - Détermination de la capacité d'échange
(Dosage du Ca total et du Cl du Ca Cl_2)

Principe :

La teneur de Calcium total corrigée par la teneur de calcium du chlorure de calcium et exprimée en meq %, représente la capacité d'échange.

Le calcium total est dosé par la complexométrie.
La teneur en calcium de l'excès de chlorure de calcium est déterminée indirectement par le dosage de chlore. Le chlore est dosé par la méthode de Volhard.

Matériel :

- Pipette précision de 50cc tige longue.
- Pipette précision de 10cc
- Pipettes bâton de 5 et 10cc
- Erlenmeyer de 250cc
- Burettes automatiques de 20cc "Methrom"
- Agitateur magnétique avec barreau.

Réactifs :

(dosage du calcium)

- Solution de cyanure de potassium à 10 g/l.

Dissoudre 10 g de cyanure de potassium PA dans 1000cc d'eau distillée.

- Solution de soude 2 N environ

Dissoudre 80 g de soude PA dans de l'eau décarbonatée bouillante et conserver en flacon plastique en évitant la carbonatation par l'exposition à l'air.

- Solution de calcéine en milieu alcalin

  Dissoudre 0,2 g de calcéine en poudre PA dans 100cc de soude 0,1 N.
  Ajouter 0,1 g de thymolphtaléine en poudre PA et bien homogénéiser. Utiliser au maximum 3 à 4 semaines.

- Solution de complexon III titre à 0,02 N.

  Dissoudre 3,722 g de complexon, séché à 80°C et conservé en dessicateur, dans 1000cc d'eau distillée.
  Conserver la solution dans un flacon en plastique.
  Contrôler le titre par une solution de Ca de titre bien connu.

(dosage du chlore)

- Solution d'acide nitrique au 1/2 (≠ 6N)
- Nitrobenzène PA
- Solution d'alun de fer (III) saturé (140 g/l.)
- Solution de sulfocyanure de potassium titré à 0,05 N (titrisol).

Mode opératoire :

Dosage du calcium

- Prélever 50cc de la solution de calcium (3ème percolat) à l'aide d'une pipette de précision dans un erlenmyer de 250cc.
- Ajouter 1cc de la solution de cyanure de potassium à 1 % pour complexer les métaux lourds éventuellement présents.
- Ajouter 10cc de la solution de soude à 2 N, pour amener le contenu de l'erlenmeyer à pH 12. Ce pH doit être vérifié et la quantité de soude rectifiée si nécessaire.
- Additionner 4 à 5 gouttes de la solution de calcéine.
- Titrer avec la solution de complexon III 0,02 N, jusqu'à la disparition complète de la fluorescence verte.

Dosage de chlore

- Prélever 50cc de la solution précédemment dosée (3ème percolat) dans un erlenmeyer de 250cc.

- Ajouter dans l'ordre :

acide nitrique au 1/2	5cc
nitrobenzène	3cc
solution d'alun de fer (III)	2cc

- Ajouter à l'aide d'une pipette de précision 10cc de la solution de nitrate d'argent à 0,05 N et agiter énergiquement pour coaguler le précipité.
- Titrer immédiatement l'excès d'ion Ag par la solution de sulforation orange, persistante 1 minute.

Calcul :

T = capacité d'échange du sol.

V = cc de complexon III utilisé pour le dosage du Ca total.

V1 = cc de SCN utilisé pour le dosage d'excès de nitrate d'argent.

$$\text{Ca total en meq \%} = \frac{V \times 0{,}02 \times 500 \times 100}{50 \times 20} = V$$

$$\text{Ca de } CaCl_2 \text{ meq \%} = \frac{(10 - V1) \times 0{,}05 \times 500 \times 100}{50 \times 20} = (10 - V1) \times 2{,}5$$

$$T = V - (10 - V1) \times 2{,}5$$

$$T = V - (25 - 2{,}5V1)$$

Remarque :

- Le résultat de la capacité d'échange est corrigé par la valeur obtenue pour un essai blanc, traité comme l'échantillon à analyser.

2.6. - METHODE DE DETERMINATION DES BASES TOTALES

2.6.1. - Extraction

Principe :

La totalité des bases (Ca, Mg, K et Na) est extraite par l'acide nitrique à l'ébullition pendant 5 heures.
Les bases totales sont dosées par la spectrophotométrie de flamme.
Les hydroxydes et phosphates gênants pour le dosage par spectrophotométrie de flamme, sont séparés par la filtration répétée, après avoir été précipités par l'ammoniaque (39).

Matériel :

- Erlenmeyer de 250cc.
- Entonnoirs de 30,70 et 90 mm de diamètre
- Billes de verre
- Béchers de 600 au 800cc
- Fiole jaugée de 150cc
- Papier filtre (filtration lente)
- Bain de sable réglable.

Réactifs :

- Acide nitrique concentré PA (D = 1,42)
- Solution d'acide nitrique PA à 2 %
- Solution de l'ammoniaque PA au 1/2
- Solution de nitrate d'ammonium à 1 %
- Solution de chlorure d'ammonium à 10 %
- L'eau oxygénée PA 110 volumes
- L'eau régale

  Mélanger 2 volumes d'acide nitrique concentré avec 1 volume d'acide chlorhydrique fumant. Mélanger avec précaution, sous une hotte.

<u>Mode opératoire</u> :

- Une prise de terre de 5 g, passée au tamis de 0,2 mm est introduite dans un erlenmeyer de 250cc.
- On ajoute 30cc d'acide nitrique concentré, quelques billes de verre et on couvre l'erlenmeyer avec un petit entonnoir.
- Placer l'erlenmeyer sur le bain de sable et laisser bouillir pendant 5 heures.
- Retirer l'erlenmeyer du bain de sable, laisser refroidir et rincer l'entonnoir avec 50cc d'eau distillée environ.
- Filtrer sur l'entonnoir de 70 mm de diamètre, garni d'un filtre bleu (filtration lente) dans un bécher de 600cc.
- Laver l'erlenmeyer et filtre plusieurs fois par une solution d'acide nitrique à 2 % chaud (70°C).
- Ajouter 5cc d'eau oxygénée pour détruire les matières organiques
- Evaporer le liquide presque à sec pour éliminer la plus grande partie de l'acide nitrique.
- Ajouter 50cc de la solution de chlorure d'ammonium à 10 %
- Ajouter 250cc d'eau distillée et chauffer à 70°C.
- Amener la solution à pH 7 par l'addition de l'ammoniaque au 1/2.
- Filtrer les hydroxydes et phosphates précipités sur le filtre bleu (filtration lente) dans un bécher de 800cc.
- Les hydroxydes sont lavés par la solution chaude de nitrate d'ammonium à 1 %. Le volume de solution utilisée pour le lavage est fonction de la quantité d'hydroxydes précipités et varie entre 200 et 600cc.
- Amener le filtrat à sec en prenant des précautions pour éviter les projections vers la fin de l'évaporation. Mettre le bécher de côté en le couvrant par un verre de montre.

- Recueillir les hydroxydes dans le bécher de 600cc (précédemment utilisé). Percer le filtre et déplacer le précipité par un jet d'eau bouillante. Laver les restes de précipité par la solution d'acide nitrique à 2 %.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'à 300cc.
- Ajouter l'acide nitrique nécessaire pour dissoudre les hydroxydes.
- Procéder à une seconde précipitation en opérant comme précédemment.
- Filtrer dans le bécher de 800cc, contenant déjà le premier filtrat évaporé à sec.
- Amener le contenu du bécher à sec, sans ébullition.
- Reprendre le résidu refroidi par 20cc d'eau régale;
- Laisser bouillir sous verre de montre jusqu'à ce que la vapeur nitreuse ne se dégage plus (destruction des sels ammoniacaux).
- Laisser refroidir et rincer le verre de montre.
- Amener le contenu du bécher à sec en chauffant modérément.
- Reprendre le résidu par la solution d'acide nitrique à 2 %.
- Filtrer dans la fiole de 150cc.
- Amener la fiole au trait et homogénéiser.

2.6.2. - Dosage des bases totales (spectrophotométrie de flamme)

Principe :

Le dosage des bases totales est effectué par la spectrophotométrie de flamme (voir paragraphe 2.4.2. - Dosage des bases échangeables par la spectrophotométrie de flamme).

Mode opératoire :

- Le mode opératoire est le même que pour le dosage des bases échangeables.
- Les dosages sont effectués en milieu nitrique à 2 %.
- Les mélanges gazeux et leur pressions sont donnés dans le tableau n° 7.

Tableau n° 7

Elément	Mélange gazeux	Carburant en mm d'eau	Air comprimé en kg/cm2	Oxygène en kg/cm2
Ca	Acétylène-air	240	0,5	1,0
Mg	Hydrogène-air	500	0,5	-
K	Butane-air	40	0,5	-
Na	Butane-air	40	0,5	-

Calcul :

Dans les conditions de dosage citées ci-dessus (5 g de terre, dans 150cc de la solution) les solutions étalons suivantes ont été utilisées permettant les lectures directes :

Ca - solution de 50 γ/cc = 7,5 meq %
Mg - solution de 30 γ/cc = 7,44 meq %
K - solution de 15 γ/cc = 1,16 meq %
Na - solution de 10 γ/cc = 1,30 meq %

Remarques :

- Après l'apparition des hydroxydes le bécher est amené à ébullition 2 à 3 minutes. Si l'odeur d'ammoniaque a disparu, ajouter quelques cc jusqu'à pH 7.
- Le pH de la solution est vérifié au moyen de papier tournesol.
- La précipitation des hydroxydes et phosphates demande beaucoup de précautions.
- La quantité d'hydroxydes étant variable il est recommandé de choisir l'entonnoir, permettant ainsi une lavage convenable.
- Vérifier le pH de la solution de nitrate d'ammonium à 1 %. La solution acide risque de dissoudre partiellement les hydroxydes.
- Si le résidu est coloré par des matières organiques même après le traitement à l'eau régale, ajouter quelques gouttes d'eau oxygénée et chauffer.
- Les hydroxydes, après la seconde précipitation, peuvent être utilisés pour le dosage du phosphore total.

2.7. - DOSAGE DU PHOSPHORE TOTAL

Principe :

Le phosphore total est extrait par l'acide nitrique à ébullition pendant 5 heures, et dosé colorimétriquement par la réduction du phosphomolybdate d'ammonium en milieu d'acide sulfurique (2,21,30,40,49,67).

Matériel :

- Erlenmeyer de 250cc
- Entonnoirs de 30 et 70 mm de diamètre
- Bécher de 100cc
- Fioles jaugées de 100 et 150cc
- Papier filtre (gris durci)
- Bain de sable réglable

Réactifs :

- Réactifs sulfomolybdique

Dissoudre 25 g de molybdate d'ammonium PA dans 100cc d'eau distillée (solution A).
Verser avec précaution 280cc d'acide sulfurique concentré PA dans 400cc d'eau distillée (solution B).
Compléter à 1000cc avec de l'eau distillée.
Conserver l'abri de la lumière.

- Solution de chlorure stanneux à 2,5 %

Dissoudre 25 g de chlorure stanneux PA dans 900cc d'eau bi-distillée.
Ajouter 100cc d'acide chlorhydrique concentré PA.
Filtrer si nécessaire et conserver sous une couche de paraffine liquide.

- Solution de phosphate à 1000 γ/cc

Dissoudre 1,4330 g de phosphate de potassium, sec PA dans de l'eau bidistillée.
Amener à 1000cc.

- Solution de phosphate à 10 γ/cc

Préparer une solution à 10 γ/cc de phosphate à partir de la solution à 1000 γ/cc, en le diluant 100 fois.

Mode opératoire :

Extraction

- Une prise de terre de 5 g, passée au tamis de 0,2 mm, est introduite dans un erlenmeyer de 250cc.
- On ajoute 30cc d'acide nitrique concentré, quelques billes de verre et l'on couvre l'erlenmeyer avec un petit entonnoir.
- Placer l'erlenmeyer sur le bain de sable, à ébullition pendant 5 heures.
- Retirer l'erlenmeyer du bain de sable, laisser refroidir et rincer l'entonnoir avec de l'eau distillée.
- Filtrer sur filtre gris (durci) dans une fiole de 150cc.
- Laver le filtre par l'acide nitrique dilué.
- Amener la fiole au trait et bien homogénéiser.

Dosage du phosphore

- Préléver 3cc du filtrat dans un bécher de 100cc.
- Amener le contenu du bécher au sec sur plaque chauffante.
- Reprendre le résidu par l'acide sulfurique N et filtrer dans une fiole jaugée de 100cc. La totalité du liquide ne doit pas dépasser 90cc.
- Ajouter 4cc du réactif molybdique, compléter au trait et bien homogénéiser.
- Ajouter 10 gouttes (0,5cc) de chlorure stanneux et homogénéiser à nouveau.
- La mesure colorimétrique est effectuée 630 mμ, dans le tube en verre de 1 cm de diamètre, 10 minutes exactement après addition de chlorure stanneux.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 10 à 300 γ/100cc de phosphate à partir de la solution à 10 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau bidistillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lect. de courbe en } \gamma \text{ x vol.tot. en cc x } 10^3}{\text{Prélèvement en cc x Prise de ter. en g x } 10^6} = PO_4 \text{ g ‰}$$

$$P_2O_5/2PO_4 = 0,75$$

Remarques :

- Dans le cas où l'on dose le phosphore total et les bases totales sur la même attaque, reprendre les hydroxydes par l'acide nitrique, après la seconde précipitation, jauger dans la fiole de 150cc et procéder comme ci-dessus.
- Pour les précautions à prendre et les conditions à observer au cours de dosage colorimétrique (voir paragraphe 3.8. - Dosage des phosphates dans les eaux).

2.8. - METHODE D'EXTRACTION ET DOSAGE DES DIFFERENTES FORMES D'OXYDES DE FER, D'ALUMINE ET DE SILICE

2.8.1. - Fer, alumine et silice facilement déplaçables

Extraction

Principe :

Les hydroxydes de fer, d'alumine et de silice, facilement déplaçables sont extraits par une solution d'acétate d'ammonium N tamponnée à pH 4,0.
Les dosages sont effectués par les méthodes colorimétriques classiques, après destruction des matières organiques et de la solution d'extraction (2,32,55,56).

Matériel :

- Entonnoir de 70 mm de diamètre.
- Bécher de 250cc.
- Fiole jaugée de 50cc.
- Papier filtre (filtration lente) plaque chauffante.

Réactifs :

- Solution d'acétate d'ammonium N tamponnée à pH 4
  Dissoudre 77,08 g d'acétate d'ammonium PA dans 1000cc d'eau distillée.
  Amener au pH 4,0 à l'aide d'un pH-mètre en ajoutant de l'acide acétique.
- Solution d'acide chlorhydrique au 1/2
- L'eau oxygénée à 110 V PA.
- Solution de soude à 10 %.

Mode opératoire :

- Une prise de terre de 10 g, passée au tamis de 0,2 mm est placée dans un entonnoir garni d'un filtre (filtration moyenne).
- Lessiver la terre par 150cc de la solution d'acétate d'ammonium en petites fractions.

- Le filtrat, recueilli dans un bécher de 250cc est amené à sec sur une plaque chauffante.
- Ajouter quelques gouttes d'eau oxygénée pour détruire les matières organiques éventuellement extraites.
- Reprendre par 3cc d'acide chlorhydrique au 1/2.
- Filtrer le contenu du bécher sur un filtre (filtration lente) dans la fiole de 50cc.
- Amener la fiole au trait avec de l'eau distillée et homogénéiser. Cette solution servira pour les dosages du fer et de l'alumine.
- La silice, insolubilisée par de l'acide chlorhydrique et séparée sur le filtre, est dissoute par la solution de soude à 10 % dans une fiole de 50cc.
- Amener la fiole au trait par de l'eau distillée et homogénéiser. Cette solution servira pour le dosage de la silice.

2.8.2. - Fer, alumine et silice amorphe

Extraction

Principe :

Les hydroxydes amorphes du fer et de l'alumine sont extraits par la solution d'acide chlorhydrique 8 N.
Les oxydes amorphes de silice et d'alumine sont extraits par la solution de soude 0,05 N à chaud.
Les dosages sont effectués par les méthodes colorimétriques classiques après destruction de l'excès de solution d'extraction (57).

Matériel :

- Centrifugeuse (3000 tours par minute)
- Tube à centrifuger de 100cc (plastique résistant à 100°C)
- Fioles jaugées de 50 et 100cc
- Bain-marie réglable.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique 8 N environ
- Solution de soude 0,5 N environ.

Mode opératoire :

Extraction par l'acide chlorhydrique

- Une prise de terre de 500 mg, passée au tamis de 0,2 mm est placée dans un tube de centrifugation.
- On ajoute 50cc d'acide chlorhydrique 8 N et on laisse au contact 30 minutes.
- Centrifuger à 2500 t. par minute, pendant quelques minutes.
- Décanter la solution dans une fiole jaugée de 100cc.
- Remettre le culot en suspension en ajoutant 45cc d'eau distillée.
- Centrifuger et ajouter l'eau de lavage dans la fiole jaugée de 100cc contenant déjà 50cc d'extrait.
- Compléter au trait avec l'eau distillée et homogénéiser.

Extraction par la soude

- Verser sur le culot, après extraction par l'acide chlorhydrique, 45cc de soude 0,5 N (culot bien dispersé).
- Mettre le tube au bain-marie à 90 à 100°C, pendant 5 minutes.
- Centrifuger à 2500 t. par minute pendant quelques minutes.
- Décanter la solution dans une fiole de 50cc.
- Compléter au trait et homogénéiser.
- L'extraction chlorhydrique suivante est faite sur le culot sans l'avoir rincé à l'eau.
- Répéter alternativement encore 5 à 7 extractions par l'acide et par la soude.
- Le fer et l'alumine sont dosés dans les extraits chlorhydriques et l'alumine et la silice dans les extraits sodiques.

2.8.3. - Dosages de différentes formes du fer, de l'alumine et de la silice

Principe :

Le fer, l'alumine et la silice sont dosés colorimétriquement. Le fer par la méthode à la 1,10-phénanthroline, l'alumine par l'ériochrome cyanine-R et la silice par le complexe silico-lybdique (voir paragraphes 3.9., 3.10. et 3.11. - Fer, Alumine et Silice dans les eaux).

Calcul :

- Rapporter les teneurs cumulées de chaque élément dosé sur un graphique, fig. n°5.
- Prolonger la partie droite de la courbe cumulée, jusqu'à l'axe Y.
- Les teneurs des oxydes et hydroxydes amorphes sont données par le point d'intersection de ces deux droites.

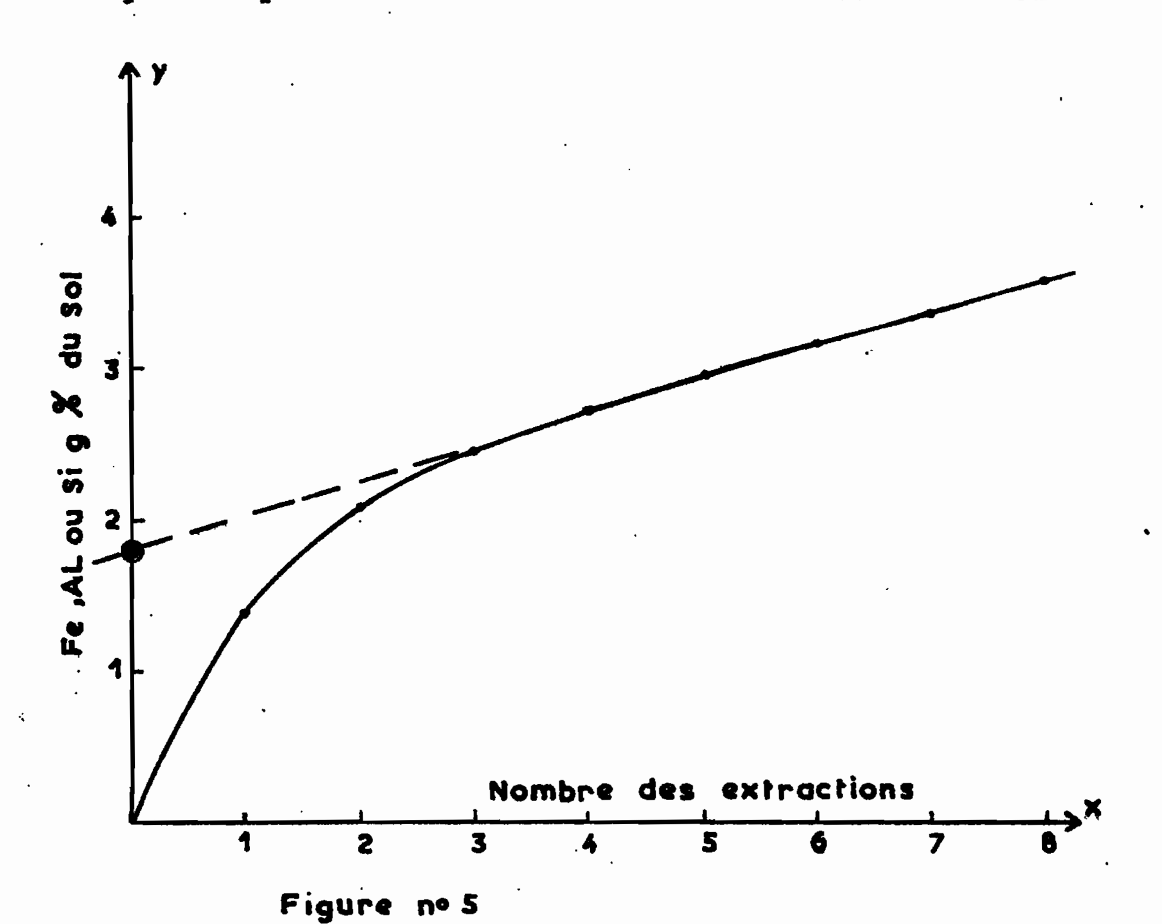


Figure n° 5

Remarques :

- Il est recommandé d'utiliser des pissettes en plastiques pour les solutions d'extraction. La mise en suspension du culot se fait sur le jet de liquide, jusqu'au repère de 50cc, marqué sur le tube de centrifugation.
- Il est nécessaire d'effectuer toutes les extractions le même jour, car le culot laissé en contact prolongé avec l'acide même après lavage par de l'eau distillée, libère des quantités de fer et d'alumine supérieures à celles libérées lors des extractions précédentes.
- Dans la plupart des cas 6 extractions sont suffisantes pour donner la direction de la partie droite de la courbe.
- Il est recommandé d'amener les extraits chlorhydriques à sec et de les reprendre par une quantité d'acide réduite (voir paragraphe 3.1. - Prélèvement, traitement et conservation des échantillons des eaux).

2.9. - DOSAGE DU FER LIBRE (méthode de B.C. DEB)

Principe :

Le fer libre est extrait par de la solution d'hydrosulfite de soude au bain-marie à 40°C, en présence de la solution mixte de tartrate et d'acétate de sodium qui sert à tamponner le milieu (15,28).
Le fer extrait est ensuite dosé colorimétriquement à l'orthophénantroline après réduction par le chlorihydrate d'hydroxylamine (voir paragraphe 3.9.)

Matériel :

- Tube à centrifugation de 100cc.
- Bécher de 250cc.
- Entonnoir de 70 mm de diamètre.
- Fioles jaugées de 50 et 100cc.
- Pipettes de précision.
- Bain-marie réglable.
- Papier filtre (filtration moyenne)

Réactifs :

- Solution mixte d'acétate de sodium N et tartrate de sodium 0,2 N

    Dissoudre 136 g d'acétate de sodium PA et 23 g de tartrate de sodium PA dans un litre d'eau distillée.

- Hydrofulfite de sodium (dithionite-Riedel 13551)
- Solution d'acide chlorhydrique 0,05 N

    Préparer une solution d'acide chlorhydrique 0,05 N à partir de la solution N-titrisol en le diluant 20 fois.

- Acide sulfurique concentré PA
- Acide nitrique concentré PA

Mode opératoire :

Extraction

- Un gramme de terre passé au tamis de 0,2 mm, est placé dans un tube à centrifuger de 100cc.

- Ajouter 50cc de la solution mixte de tartrate et d'acétate de sodium et agiter énergiquement.
- Ajouter 2 g d'hydrosulfite de sodium et laisser au bain-marie à 40°C pendant 30 à 50 minutes en agitant de temps en temps.
- Centrifuger et décanter le centrifugat dans un bécher de 250cc.
- Ajouter sur le culot, 50cc de la solution d'acide chlorhydrique 0,05.
- Remettre le tube à centrifuger au bain-marie à 40°C pendant 15 minutes en agitant de temps en temps.
- Centrifuger et ajouter le centrifugat au précédent.
- Répéter l'attaque à l'hydrosulfite et le lavage à l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration complète du résidu. En général les trois traitements sont suffisants.
- Les centrifugats des trois extractions réunis dans le bécher de 250cc sont amenés, sur la plaque chauffante, au volume de 20cc environ.
- Ajouter 3cc d'acide nitrique concentré goutte à goutte, pour oxyder le fer.
- Laisser le bécher couvert par un verre de montre sur la plaque chauffante pendant 10 minutes.
- Amener le contenu du bécher à sec avec beaucoup de précautions pour éviter les projections. La température ne doit pas dépasser 50°C.
- Reprendre le résidu par 5cc d'eau oxygénée et 5cc d'eau distillée et chauffer.
- Ajouter si nécessaire un excès d'eau oxygénée jusqu'à décoloration complète de la solution et amener enfin à sec.
- Reprendre par 20cc d'acide chlorhydrique au 1/2 et filtrer dans une fiole de 200cc.
- Amener la fiole au trait et bien homogénéiser. La solution est prête pour le dosage colorimétrique.

Dosage du fer

- Pour le dosage colorimétrique voir paragraphe 3.9. - Dosage de fer total dans des eaux.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de courbe en } \gamma \text{ x Volume total en cc x } 10^2}{\text{Prélèvement en cc x Prise de terre en g x } 10^6} = \text{Fe g \%}$$

Remarque :

- Le dosage de fer extrait peut être fait par la méthode volumétrique au bichromate de potassium (voir paragraphe 2.11.3. - Dosage du fer après attaque aux traits acides).

2.10. - DOSAGE DU FER TOTAL

Principe :

Le fer est extrait par l'acide chlorhydrique concentré à ébullition pendant 2 heures.
Le fer ferrique est réduit par la solution de chlorure stanneux et dosé volumétriquement par le bichromate de potassium (2,11,55).

Matériel :

- Erlenmeyers de 250cc
- Entonnoirs de 30 et 70 mm de diamètre
- Fiole jaugée de 250cc
- Plaque chauffante réglable
- Papier filtre (filtration lente).

Réactifs :

- Voir paragraphe 2.11.3. - Dosage du fer, après attaque aux trois acides.

Mode opératoire :

Extraction

- Placer une prise de terre de 5 g,passée au tamis de 0,2 mm dans un erlenmeyer de 250cc.
- Introduire quelques billes de verre.
- Ajouter 50cc d'acide chlorhydrique et couvrir avec un petit entonnoir.
- Mettre l'erlenmeyer à ébullition modérée sur une plaque chauffante, pendant 2 heures.
- Filtrer la solution après refroidissement dans une fiole jaugée de 250cc.
- Laver le résidu plusieurs fois par de l'acide chlorhydrique à 10 %, jusqu'à disparition de la couleur jaune sur le filtre.
- Amener le contenu de la fiole au trait et bien homogénéiser.

Dosage du fer

Pour le dosage du fer, voir paragraphe 2.11.3. - Dosage du fer, après l'attaque aux trois acides.

Calcul :

Dans les conditions du dosage (1 g de terre dans le prélèvement à dose) :

$$1cc \text{ de } K_2Cr_2O_7 - 0{,}1\ N = 0{,}8\ g \text{ du } Fe_2O_3\ \%$$

Remarques :

- Pour les terres très organiques il est recommandé d'effectuer une calcination avant l'extraction par l'acide chlorhydrique.
- Les résultats obtenus par l'extraction à l'acide chlorhydrique sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par l'acide nitrique mais inférieurs aux résultats obtenus par l'attaque aux trois acides.

2.11. - ANALYSE "TRIACIDE"

Le but de l'analyse est la détermination des éléments totaux des sols et des roches en vue de l'établissement des rapports moléculaires caractéristiques : silice alumine et silice hydroxyde .

Principe :

La terre est mise en solution par l'attaque répétée par un mélange des acides : sulfurique, chlorhydrique et nitrique.
La silice quartzeuse (résidu insoluble) et silice des silicates (soluble) sont déterminées gravimétriquement, après séparation par la soude (24,37).
Le fer est dosé volumétriquement par le bichromate de potassium, après avoir été réduit à l'état ferreux par le chlorure stanneux. De cette façon l'interférence du titane est éliminé, car il n'est pas réduit (2,11,43).
L'excès de chlorure stanneux est oxydé par le chlorure mercurique.
L'alumine et le fer sont complexés à pH 2,5 par une solution titrée de complexon III.
L'excès de la solution de complexon III est ensuite déterminé en retour, à pH 5, par une solution de zinc de titre connu.
La teneur en alumine est calculée par différence (11,37).
Le titane est dosé colorimétriquement à l'eau oxygénée en milieu acide sulfurique 1,5 à 5 N. L'ion ferrique gênant est complexé par l'acide phosphorique (2,11,40,48).
Sur une prise de terre à part, on détermine la "perte au feu" qui représente l'eau de constitution des minéraux, la matière organique et le CO_2 éventuel des carbonates.

Schéma d'analyse

Attaque
Détermination de silice quartzeuse (résidu sur filtre)
Détermination de la silice des silicates (résidu sur filtre)
Dosage du fer (filtrat)
Dosage de l'alumine (")
Dosage du titane (")
Détermination de la "perte au feu" (sur une prise à part).

2.11.1. - ATTAQUE

Matériel :

- Bécher de 250cc
- Verre de montre
- Entonnoir, tige longue de 45 mm de diamètre
- Fiole jaugée de 250cc
- Filtre sans cendres de 90 mm de diamètre
- Plaque chauffante réglable.

Réactifs :

- Mélange sulfo-nitrique
  Mélanger : 2 parties d'acide sulfurique (D = 1,84)PA
  et 3 parties d'acide nitrique (D = 1,40)
  Refroidir avant utilisation.
- Acide chlorhydrique (D = 1,19) PA
- Acide chlorhydrique à 10 %

Mode opératoire :

- Une prise de 1 g de terre, passée au tamis de 0,2 mm et séchée à l'étuve à 105°C, est placée dans un bécher de 250cc.
- Ajouter 25cc de mélange sulfo-nitrique.
- Agiter jusqu'à ce que toute la terre soit bien au contact avec le mélange sulfo-nitrique.
- Porter le bécher sur une plaque chauffante à 40-50°C.
- Ajouter 25cc d'acide chlorhydrique concentré.
- Couvrir avec un verre de montre et augmenter progressivement la température au maximum.

- L'attaque est terminée lorsque les vapeurs nitreuses (rouge-brun) ne se dégagent plus.
- Enlever et rincer le verre de montre.
- Amener le contenu du bécher à sec.
- Redissoudre le résidu refroidi par 25cc d'acide chlorhydrique concentré.
- Remettre le bécher sur la plaque chauffante et le couvrir par le verre de montre.
- Effectuer une seconde attaque en ajoutant 25cc de mélange sulfo-nitrique et procéder comme la première fois.
- Ajouter sur le résidu sec après la seconde attaque un gramme environ de nitrate d'ammonium et 3cc d'acide nitrique concentré.
- Remettre le verre de montre et chauffer pour détruire les agrégats formés (utiliser une baguette de verre si nécessaire).
- Enlever le verre de montre et amener et amener le contenu du bécher à sec à la température de 100°C.
- Maintenir cette température 1 heure.
- Dissoudre le résidu par 5cc de l'acide chlorhydrique concentré en chauffant modérement le bécher couvert par le verre de montre.
- Ajouter 50cc d'eau distillée et continuer de chauffer jusqu'à dissolution complète.
- Filtrer la solution refroidie sur le filtre sans cendres (bande bleue) dans une fiole jaugée de 250cc.
- Laver le résidu avec l'acide chlorhydrique à 10 % chaud, jusqu'à disparition de la couleur jaune sur le filtre.
- Amener le volume de la fiole au trait après refroidissement et bien homogénéiser. Cette solution servira pour le dosage du fer, alumine et titane (solution A).

Remarques :

- L'hydratation des sulfates de fer et d'alumine anhydres (insolubles) formés lors d'attaque, est très lente, par conséquent, la dissolution du résidu est très longue.

- La filtration après l'attaque est très délicate, car les particules fines de silice remontent facilement par capillarité dans les plis du filtre. Pour éviter les remontées, abaisser la tension superficielle de liquide en ajoutant quelques gouttes d'alcool éthylique.

2.11.2. - DETERMINATIONS DE LA SILICE QUARTZEUSE ET DE LA SILICE DES SILICATES

Matériel :

- Bécher de 250cc
- Verre de montre
- Pipette bâton de 20cc
- Papier filtre sans cendres (filtration lente)
- Creusets en porcelaine de 35 mm de diamètre
- Dessicateur

Réactifs :

- Solution de soude à 2 % environ
- Acide chlorhydrique concentré PA
- Solution d'acide chlorhydrique à 10 %

Mode opératoire :

Séparation

- En vue de la séparation de la silice quartzeuse et de la silice des silicates, lessiver le résidu sur filtre par la solution de soude à 2 %, chaude (à 80°C) en portions de 5cc.
- Recueillir le filtrat dans un bécher de 250cc, ayant un repère à 120cc environ.
- Arrêter le lessivage par la solution de soude quand le filtrat atteint le repère.
- Laver le filtre et le résidu 3 à 4 fois par de l'acide chlorhydrique à 10 %.

Détermination de la silice quartzeuse

- Placer le filtre et le résidu dans un creuset en porcelaine, préalablement calciné à 1000°C et taré (P).
- Calciner le creuset et le résidu au moufle à 1000°C pendant 2 heures.
- Refroidir le creuset au dessicateur et peser (Pl).

Détermination de la silice des silicates

- Ajouter dans le bécher, contenant le filtrat, 10cc d'acide chlorhydrique concentré pour insolubiliser la silice dissoute par la soude.
- Le contenu du bécher est amené à sec sur une plaque chauffante ne dépassant pas la température de 50°C (voir remarques).
- Le résidu, une fois sec, augmenter la température et la maintenir ainsi 2 heures.
- Ajouter 5cc d'acide chlorhydrique concentré et couvrir avec un verre de montre.
- Après quelques minutes, ajouter 50cc d'eau distillée et chauffer modérement pour dissoudre le chlorure de sodium formé.
- Filtrer sur un filtre sans cendres (bande bleue).
- Laver le résidu avec l'acide chlorhydrique au 1/100 et à la fin, 1 fois à l'eau distillée (le filtrat est éliminé).
- Placer le filtre et le résidu dans un creuset en porcelaine,préalablement calciné à 1000°C et taré (P_2).
- Calciné le creuset et le résidu au moufle à 1000°C pendant 3 heures.
- Refroidir le creuset au dessicateur et peser (P_3).

<u>Calcul</u> :

$(P_1 - P) \times 100$ = Silice quartzeuse (résidu) g %

$(P_3 - P_2) \times 100$ = Silice des silicates (SiO_2) g %

Calculer le nombre de molécules de SiO_2 en vue de la détermination des rapports : SiO_2/Al_2O_3 et SiO_2/R_2O_3

$$SiO_2 \% / PM = SiO_2 \% \times 0{,}0166$$

Remarques :

- En cas de sols dont la teneur en silice quartzeuse (résidu) est supérieur à 60 %, faire un lavage prolongé par l'acide chlorhydrique à 10 % pour éliminer la soude, qui risque de fausser le dosage gravimétrique.
- Prendre toutes les précautions nécessaires avant la calcination pour éviter une perte des résidus : séchage préalable du filtre à l'air ou à l'étuve, inflammation du papier filtre à l'abri des courants d'air etc...
- Pour éviter les projections et la perte de silice des silicates lors de la dessication sur la plaque chauffante, respecter rigoureusement la température de 50°C à partir du moment de la formation de gel de silice.
- En cas de sols dont la teneur en silice des silicates est supérieure à 20 % ; veiller particulièrement à ce que le chlorure de sodium soit complétement éliminé, car il risque de fausser le dosage gravimétrique.

2.11.3. - DOSAGE DU FER

Matériel :

- Erlenmeyer de 250cc
- Pipette précision de 50cc
- Pipette bâton de 10cc
- Burette précision de 50cc
- Eprouvettes de 20 et 125cc
- Agitateur magnétique avec barreau

Réactifs :

- Solution de chlorure stanneux à 2,5 %

  Dissoudre 25 g de chlorure stanneux PA dans 900cc d'eau distillée.
  Ajouter 100cc de l'acide chlorhydrique concentré PA.
  Filtrer si nécessaire et conserver sous une couche de paraffine liquide dans un distributeur automatique.

- Solution de chlorure mercurique à 5 %

  Dissoudre 50 g de chlorure mercurique PA dans 1000cc d'eau distillée chaude.
  Après refroidissement, amener au volume et homogénéiser.

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/2 (6 N environ)

- Mélange sulfo-phosphorique

  Dans un bécher de 2000cc verser dans l'ordre :

eau distillée	1080cc
acide sulfurique 6 N	20cc
acide ortho-phosphorique concentré PA	50cc

  Bien mélanger et transvaser dans un flacon après refroidissement.

- Solution de diphénylamine-sulfonate de baryum à 0,25 %

  Dissoudre 0,25 g de dyphénylamine-sulfonate de baryum dans 100cc d'eau distillée.
  Verser la solution dans en flacon compte-gouttes.

- Solution de bichromate de potassium titré 0,025 N

  Préparer une solution de bichromate de potassium de titre 0,025 N à partir de la solution "Titrisol" de titre 0,1 N en le diluant 4 fois.

Mode opératoire :

- Prélever 50cc de la solution A dans un erlenmeyer de 250cc
- Concentrer sur une plaque chauffante sans ébullition au volume de 10cc
- Ajouter 10cc d'acide chlorhydrique 6 N
- Chauffer fortement jusqu'à début d'ébullition
- Ajouter goutte à goutte la solution de chlorure stanneux jusqu'à disparition complète de la couleur jaune du complexe ferri-chlorhydrique plus une goutte en excès.

- Amener l'erlenmeyer couvert sous robinet d'eau.
- Ajouter dans la solution refroidie dans l'ordre suivant:

solution de chlorure mercurique à 5 %	10cc
(laisser reposer 2 minutes)	
mélange sulfo-phosphorique	115cc
diphénylamine sulfonate de baryum	10 gouttes

- Titrer immédiatement avec de la solution de bichromate de potassium 0,025 N, jusqu'à la coloration violette, en agitant vigoureusement.

Calcul :

Dans les conditions du dosage (0,2 g de terre dans le prélèvement dosé) :

$$1cc \text{ de } K_2Cr_2O_7 - 0,025 \text{ N} = 1 \text{ g du } Fe_2O_3 \%$$

Déterminer le nombre des milli-molécules de fer, dans la prise de 10cc, servant à la détermination de l'alumine + fer.

$$X = \frac{\text{nombre de cc de } K_2Cr_2O_7 \text{ (pour 50cc) x } 0,025}{5}$$

$$X = \text{nombre de cc de } K_2Cr_2O_7 \text{ x } 0,005$$

Calculer le nombre des molécules de fer en vue de la détermination du rapport : SiO_2/R_2O_3

$$Fe_2O_3 \% / PM = Fe_2O_3 \% \text{ x } 0,0063$$

Remarques :

- Pour que la réduction du fer ferrique soit complète il faut ajouter le chlorure stanneux dans la solution bouillante.
- Respecter le repos de 2 minutes indiqué, après addition de la solution de chlorure mercurique. La précipitation de chlorure mercureux à la suite de l'oxydation de l'excès de chlorure stanneux doit être quantitative.

2.11.4. - DOSAGE DE L'ALUMINE (méthode par différence)

Matériel :

- Bécher de 250cc
- Verre de montre
- Pipette précision à 1 trait, de 10cc
- Pipette bâton de 2cc
- Eprouvettes de 25 et 125cc
- Burette de 50cc, point fin
- Burette automatique de 20cc "METHROM"
- Agitateur magnétique avec barreaux
- Plaque chauffante réglable
- pH-mètre

  (Les pointes des deux burettes sont fixées sur le porte-électrode du pH-mètre et l'ensemble est placé au-dessus de l'agitateur magnétique).

Réactifs :

- Solution de complexon III,0,1 M - Titriplex
- Solution du Zn^{+2} titre 0,05 M

  Dissoudre 4,0685 g d'oxyde de zinc dans quelques cc d'acide chlorhydrique.
  Etalonner la solution dans les mêmes conditions que lors des dosages.
- Solution d'acide nitrique à 5 % (environ)
- Solution de soude à 4 % (environ)
- Solution de ferricyanure de potassium à 2 ‰

  Dissoudre 2 g de ferricyanure de potassium PA dans 1000cc d'eau distillée.
- Solution de 3-3' diméthylnaphtidine à 0,08 % (indicateur)

  Dissoudre 80 mg de 3-3' diméthylnaphtidine dans 100cc d'acide acétique cristallisable. (Préparer la solution peu avant le dosage en quantité nécessaire et placer dans un flacon compte-goutte).
- Solution tampon à pH 5,0

  Dissoudre 27,3 g d'acétate d'ammonium cristallisé dans 900cc d'eau distillée.
  Ajouter 60cc d'acide chlorhydrique N.
  Amener à 1000cc et homogénéiser.

Mode opératoire :

- Prélever 10cc de la solution A, dans un bécher de 250cc.
- Ajouter avec une pipette bâton, 2cc d'acide nitrique à 5 %
- Amener le bécher, couvert par un verre de montre, sur la plaque chauffante.
- Au commencement de l'ébullition, retirer le bécher de la plaque.
- Rincer le verre de montre et les parois du bécher par 125cc d'eau distillée au moyen d'une éprouvette.
- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique et plonger les électrodes dans la solution. (Le pH-mètre est étalonné préalablement, la burette de 50cc est remplie par la solution de soude et la burette automatique par la solution de zinc titré).
- Amener la solution à pH 2,5 par l'addition de la soude à 4 % (goutte à goutte) en agitant fortement.
- Ajouter 10cc de la solution de complexon III 0,1 M, à l'aide d'une pipette de précision.
- Amener la solution à pH 5,0 par l'addition de la solution de soude à 4 %, tout en continuant l'agitation.
- Rincer les électrodes et le barreau magnétique.
- Faire bouillir la solution 3 minutes.
- Laisser refroidir à 40-50°C et ajouter dans l'ordre suivant :

  solution tampon à pH 5,0 .... 10cc
  solution de ferricyanure de potassium à 2 ‰ 2cc
  indicateur.................................. 6 gouttes
- Titrer (la solution étant chaude) l'excès de complexon III par la solution de zinc 0,05 M, jusqu'à virage au rose.

Calcul :

V = volume de la solution de complexon III
T = titre de la solution de complexon III
V_1 = volume de la solution du zinc utilisée en retour
T_1 = titre exact de la solution de zinc (déterminé dans les mêmes conditions que lors du dosage).
X = nombre des milli-molécules de fer dans la prise de 10cc.

Nombre des milli-molécules d'Al^{+3} dans la prise d'essai de 10cc

$$= VT - V_1T_1 - X$$

1 milli-molécule d'Al^{+3} = 26,97 mg d'Al ou 50,97 mg d'Al_2O_3

$$(VT - V_1T_1 - X) \times 50{,}97 \times \frac{250 \times 100}{10 \times 1000} = Al_2O_3 \text{ g } \%$$

$$(VT - V_1T_1 - X) \times 127{,}425 = Al_2O_3 \text{ g } \%$$

Calculer le nombre des molécules de l'alumine en vue de la détermination des rapports : SiO_2/Al_2O_3 et SiO_2/R_2O_3

$$Al_2O_3 \text{ \% /PM} = Al_2O_3 \text{ \%} \times 0{,}0098$$

Remarques :

- Pour complexer totalement et sélectivement le fer, l'alumine et le zinc, respecter rigoureusement les pH indiqués ci-dessus.
- Avec l'addition du Zn^{+2}, la solution change de couleur du jaune d'or au jaune rouille. A partir de ce moment ajouter le Zn^{+2} très lentement. Terminer le dosage goutte à goutte chaque 10 à 30 secondes. Corriger le pH lors du dosage, par addition de soude.

2.11.5. - DOSAGE DU TITANE

Matériel :

- Fiole jaugée de 100cc
- Pipette précision de 20cc
- Pipettes de 2 et 5cc

Réactifs :

- Solution d'acide sulfurique à 10 %
- Solution d'eaux oxygénées à 10 volumes (3 %)
- Acide phosphorique concentré PA.
- Solution d'oxyde de titane à 800 γ/cc

  Placer 800 mg d'oxyde de titane sec PA peser avec précision, dans un creuset en platine.
  Mélanger avec 1 g environ de bisulfite de sodium et chauffer au moufle jusqu'à fusion complète.
  Reprendre par l'acide sulfurique au 1/2.
  Filtrer si nécessaire et amener à 1000cc.
- Solution d'oxyde de titane à 40 γ/cc

  Préparer une solution d'oxyde de titane à 40 γ/cc à partir de la solution à 800 γ/cc en la diluant 20 fois par l'acide sulfurique à 10 %.

Mode opératoire :

- Prélever 20cc de la solution A dans une fiole jaugée de 100cc.
- Ajouter dans l'ordre suivant :

  acide phosphorique concentré 1cc
  acide sulfurique à 10 % 50cc (environ)
  l'eau oxygénée à 10 volumes 5cc et
  ajuster au trait avec l'acide sulfurique à 10 %.
- La mesure colorimétrique est effectuée à 425 mμ dans un tube en verre de 1 cm de diamètre.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 400 à 2000 γ/100cc de TiO_2 à partir de la solution de 40 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau distillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de la courbe en } \gamma \times 250 \times 10^2}{\text{Prise en g} \times \text{prélèvement en cc} \times 10^6} = TiO_2 \text{ g } \%$$

Remarques :

- La prise de solution A varie en fonction de la richesse en titane.
- La solution très riche en ion ferrique ne peut pas être complètement décolorée par l'acide phosphorique. Faire un prélèvement en double qui doit subir le même traitement sans l'eau oxygénée.
- La coloration est stable indéfiniment et convient pour le travail en série.

2.11.6. - DETERMINATION DE LA PERTE AU FEU

Matériel :

- Creuset en porcélaine de 35 mm de diamètre
- Dessicateur .

Mode opératoire :

- Placer une prise de terre de 2-3 g (P), séchée à 105°C pendant une nuit dans un creuset préalablement calciné au moufle à 800°C et taré (P_1).
- Porter le creuset au moufle et calciner à 1000°C pendant 3-4 heures.
- Redroidir le creuset au dessicateur et peser (P_2).

Calcul :

$$\frac{(P_1 - P_2) \times 100}{P} = \text{Perte au feu g \%}$$

Calcul des rapports caractéristiques :

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{SiO_2 \% \times 0{,}0166}{Al_2O_3 \% \times 0{,}0098} = \frac{SiO_2 \%}{Al_2O_3 \%} \times 1{,}7$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \frac{(SiO_2 \% \times 0{,}0166)}{(Al_2O_3 \% \times 0{,}0098) + (Fe_2O_3 \% \times 0{,}0063}$$

2.12. - LES AUTRES METHODES UTILISEES

2.12.1. - DOSAGE DU PHOSPHORE ASSIMILABLE (méthode de TRUOG)

L'extraction du phosphore est effectuée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 0,002 N (62).
Le dosage du phosphore extrait est fait par la méthode au phosphomolybdate après reduction par le chlorure stanneux.

2.12.2. - DOSAGE DU PHOSPHORE ASSIMILABLE (méthode de OLSEN)

Extraction du phosphore à l'aide d'une solution mixte de bicarbonate de sodium 0,5 N et fluorure d'ammonium 0,5 N.
Le phosphore extrait est dosé colorimétriquement au phosphomolybdate après réduction par l'acide ascorbique à 1 % (2,38).

2.12.3. - DOSAGE DU MANGANESE

Le manganèse Mn (II) est oxydé en Mn (VII) par le périodate de potassium et ensuite dosé colorimétriquement (1,40,66).

2.12.4 - DOSAGE DES DIFFERENCES COMPOSES HUMIQUES

Les différents composés humiques sont dosés par la méthode au bichromate après fractionnement par la densimétrie et les acides humiques bruns et gris évalués par l'électrophorèse (19,61).

N.B. Les méthodes citées ci-dessus ont été utilisées d'une façon irrégulière, sur demande des différents chercheurs du centre dans le cadre de leur programme.

3 - ANALYSES CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX

3. - ANALYSES CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX

Introduction :

Si l'analyse d'eaux naturelles ne présente pas de problèmes majeurs du point de vue de l'application des méthodes classiques pour le dosage des éléments dissous et transportés, ce n'est pas le cas pour le prélèvement, le traitement et la conservation des échantillons.

Avec le changement de température de l'échantillon, le pH évolué rapidement et la quantité de gaz dissous (CO_2,O_2,SH_2), également.

Le changement d'équilibre : pH - alcalinite - CO_2, peut provoquer une précipitation de carbonate de calcium, et diminuer ainsi la teneur en calcium soluble.

Le fer et le manganèse, sous forme de composés facilement solubles (état d'oxydation inférieur) et sous forme des composés, relativement insolubles (état d'oxydation supérieur), peuvent soit précipiter soit au contraire être solubilisés à partir du dépôt solide en fonction du potentiel rédox de l'échantillon.

Les teneurs en silice et sodium peuvent augmenter, à cause de la solubilité du verre des flacons utilisés pour conserver les échantillons. Par contre, les teneurs de certains cations (Fe, Al, Mn etc...), risquent de diminuer au cours d'une conservation prolongée par l'adsorption ou échange ionique avec les parois du verre.

L'activité microbienne, très intense dans les pays tropicaux, peut faire varier le rapport nitrate - nitrite - ammoniaque.

Enfin, avec l'évolution chimique, les propriétés physiques de l'eau changent également (couleur, odeur, turbidité et même la résistivité).

Dans ces conditions, il est pratiquement impossible de prescrire un traitement général pour la conservation des échantillons à analyser.

Les prélèvements, le traitement et la conservation des échantillons se font en fonction des dosages demandés.

3.1. - PRELEVEMENT, TRAITEMENT ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

D'une façon générale, il est recommandé de prélever et de conserver les échantillons d'eau dans des flacons en plastique. Pour la plupart des déterminations chimiques et physico-chimiques courantes, 2 litres d'eau doit suffir.

Les flacons sont remplis jusqu'au bord, de telle façon qu'il n'y ait pas d'air en contact avec l'eau.

Les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière et au frais.

Pour éviter la détérioriation des échantillons, il faut effectuer la plupart des déterminations dans un temps relativement court (72 heures après le prélèvement au plus tard), dans l'ordre suivant :

Température, résistivité et pH[1] sont déterminés immédiatement.

Matières organiques (oxygène consommé), immédiatement ou après quelques jours en ajoutant la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour empêcher l'évolution des échantillons.

Azote total, nitrique et ammoniacal sont déterminés immédiatement ou après quelques jours en conservant l'échantillon à basse température et à l'abri de la lumière.

Fer, alumine et phosphore sont dosés sur une prise d'eau,amenée à sec, reprise[2] et concentrée par 5 fois.

L'acide chlorhydrique, les colloïdes organiques sont détruits, la silice est insolubilisée et éliminée par la filtration. La concentration est faite dès l'arrivée de l'eau.

Silice et cations (Ca, Mg, K, Na) peuvent être dosés sur les échantillons qui ont été conservés plusieurs jours à basse température, à l'abri de la lumière et dans des flacons en plastique.

---

1. Il est préférable d'effectuer la mesure du pH sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre portatif.

2. La quantité d'acide chlorhydrique concentré utilisé pour la reprise d'eau amenée à sec, est de 3cc pour le volume final de 100cc (ou 1,5cc pour le volume final de 50cc).

3.2. - MESURE DE LA RESISTIVITE

Principe :

La résistivité d'une solution est la résistance d'une colonne de cette solution entre deux électrodes en métal, de 1 cm^2 de surface et à la distance de 1 cm, exprimée en ohm/cm (1,47).

La mesure de la résistivité est effectuée à l'aide d'un résistivimètre "Philips", type GM-4249, muni d'une cellule à électrodes en platine.

Elle permet d'évaluer grossièrement la teneur de l'eau en éléments solubles (graphique n°6, voir annexes).

Mode opératoire :

- Prélever environ 50cc d'eau à analyser, dans un bécher de 100cc.
- Plonger un thermomètre et rélever la température au moment de la lecture.
- Plonger la cellule à électrodes dans l'eau. Les surfaces des électrodes doivent être complètement immergées.
- Opérer suivant la méthode prescrite par le constructeur d'appareil (voir notice d'utilisation).
- La résistance est obtenue en multipliant la puissance utilisée par la lecture lue sur le cadran.

Calcul :

$r_{t°}$ = résistivité de l'eau à la température donnée.
K = constante de cellule à électrodes en platine.
R = la résistance donnée par l'appareil.

$$r_{t°} = K \times R$$

Les résultats de la résistivité de l'eau sont donnés à une température de 20°C. Faire la correction des résultats obtenus pour des températures différentes, suivant la formule :

$$r_{20} = r_{t°} \times \frac{1}{A}$$

Les valeurs pour 1/A pour les différentes températures sont données par le tableau n°8.

Tableau n° 8

t°	1/A
16	0,912
17	0,934
18	0,956
19	0,977
20	1,000
21	1,020
22	1,041
23	1,063
24	1,084
25	1,104
26	1,126
27	1,149

Tableau n° 9

t°	r(KCl)
18	417
19	408
20	400
21	392
22	384
23	376
24	369
25	362

Remarques :

- La constante de la cellule à électrodes en platine peut varier à cause du changement d'état des surfaces des électrodes. Il est donc recommandé d'effectuer une correction à l'aide d'une solution de résistivité connue. La résistance spécifique d'une solution de KCl à 0,02 N, pour les différentes températures est donnée dans le tableau n°9. Effectuer la correction en appliquant la formule suivante :

$$K = \frac{\text{résistance spécifique du KCl 0,02 N à t°}}{\text{résistance lue à t°}}$$

3.3. - MESURE DU pH

Principe :

La méthode utilisée est électométrique (voir paragraphe 1.2. - Mesure du pH dans les sols).
La mesure est effectuée sur une prise d'eau fraiche dès son arrivée au laboratoire (1,47).

3.4. - DOSAGE DE LA MATIERE ORGANIQUE (ou oxygène consommé)

Principe :

Les matières organiques d'origine animale ou végétale sont oxydées par un excès de permanganate de potassium en milieu acide.

L'excès de permanganate est réduit par l'acide oxalique titré.

La quantité de matières oxydables est proportionnelle au permanganate de potassium consommé.

La méthode est sujet à de nombreuses critiques à cause des facteurs pouvant influencer le dosage, mais elle donne une idée sur la teneur en matières oxydables de l'eau analysée (1,47).

Interférences :

Toutes les matières réductrices peuvent fausser le dosage. L'ion Cl^- en milieu acide est également oxydé par le permanganate de potassium.

Les échantillons contenant plus de 50 mg/l de Cl, sont préalablement traités, soit par l'oxyde d'argent humide (précipité séparé par la filtration), soit par le sulfate mercurique (donnant un complexe soluble).

Matériel :

- Erlenmeyers de 250cc
- Pipettes précision de 10, 25 et 50cc
- Pipette bâton de 5cc avec la poire aspirante
- Burettes précision de 25cc
- Agitateur magnétique avec barreau
- Rechaud réglable

Réactifs :

- Acide sulfurique concentré
- Solution de permanganate de potassium, titré 0,1 N
- Solution d'acide oxalique, titré 0,1 N

Mode opératoire :

- Prélever dans un erlenmeyer, à col large de 250cc, 50cc d'eau à analyser.
- Additionner 5cc d'acide sulfurique concentré.
- Prélever dans un deuxième erlenmeyer,25cc du même échantillon.
- Additionner 2,5cc d'acide sulfurique concentré.
- Ajouter dans les deux prises, 10cc de permanganate de potassium titré.
- Porter à ébullition pendant exactement 1 minute (à partir de la formation des bulles de fond vers la surface de la solution).
- Ajouter immédiatement 10cc d'acide oxalique titré, à l'aide d'une burette.
- Titrer à chaud l'excès d'acide oxalique par le permanganate de potassium, jusqu'à la coloration rose persistant.

Calcul :

a = lecture de la burette pour la prise de 50cc
b = lecture de la burette pour la prise de 25cc

1cc de permanganate de potassium 0,1 N = 0,8 mg d'oxigène

$$\frac{(a - b) \times 0{,}8 \times 1000}{\text{différence de deux prises en cc}} = \frac{(a - b) \times 800}{25} = O_2 \text{ mg/l.}$$

Remarques :

- Les prises d'essai ont été choisies en fonction de la charge en matière organique des eaux étudiées. D'autre part la quantité des échantillons à analyser, très souvent insuffisante, ne permet pas une prise superieure.
- Pour les eaux chargées en Cl, se rapporter à la bibliographie.

3.5. - DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL

Principe :

L'azote total (organique et ammoniacal) est dosé par la méthode Kjeldahl (voir paragraphe 2.2. - Dosage de l'azote organique dans les sols).

Par cette méthode, l'azote des nitrateset nitrites n'est pas dosé (1,5,35,47).

La teneur en azote organique peut être obtenue par la formule :

$$N_{total} - N_{ammoniacal} = N_{organique}$$

Calcul :

(1cc d'acide sulfurique 0,01 N = 0,14 mg d'azote)

$$\frac{\text{Lecture de burette en cc x 0,14 x 1000}}{\text{Prélèvement en cc}} = \text{N mg/l.}$$

Remarques :

- Le prélèvement d'eau pour le dosage de l'azote total varie avec la richesse de l'eau en matières organiques.
- Pour les eaux d'érosion et de drainage, une prise de 50cc s'est révélée suffisante. D'autre part les quantités insuffisantes des échantillons à analyser, ne permettent pas toujours, une prise supérieure.
- L'acide utilisé pour le titrage de l'ammoniaque distillé est de 0,01 N.

3.6. - DOSAGE DE L'AZOTE AMMONIACAL

Principe :

Le réactif de Nessler en présence de l'ammoniaque et des sels d'ammonium, donne un précipité orange d'iodure de dimercuri-ammonium, qui permet le dosage colorimétrique.

La mesure est effectuée à 410 mμ, 30 minutes après le développement de la coloration.

La méthode est reproductible à ± 5 % pour les quantités entre 0,5 et 5 γ/cc, avec une sensibilité de 0,02 γ/cc (1,4,5,50).

Interférences :

Les ions susceptibles de précipiter en milieu fortement alcalin sont éliminés par le traitement préalable avec une solution de défecant alcalin.

Matériel :

- Tube à essai de 30cc
- Fiole jaugée de 50cc
- Pipette bâton de 2cc
- Pipettes précision de 5 et 10cc

Réactifs :

- Solution de réactif de Nessler PA Merck - 9028
- Solution d'azote ammoniacal à 1000 γ/cc

  Dissoudre 3,8187 g de chlorure d'ammonium anhydre, séché à l'étuve à 105°C, dans de l'eau bidistillée et amener à 1 litre.
- Solution d'azote ammoniacal à 10 γ/cc

  Préparer une solution à 10 γ/cc à partir de la solution à 1000 γ/cc d'azote ammoniacal en le diluant 100 fois.
- Solution de défecant alcalin

  Dissoudre 200 g de carbonate de sodium cristalisé PA et 200 g de soude en pastille PA dans 1 litre d'eau bidistillée.

Mode opératoire :

- Prélever 20cc d'eau à analyser dans un tube à essai de 30cc.
- Ajouter 2cc de défecant alcalin.
- Agiter, boucher et laisser au frigidaire une nuit.
- Dans la fiole de 50cc prélever 10cc du liquide surnageant. Ce prélèvement nécessite beaucoup de soin et il est effectué à l'aide d'une pipette.
- Ajouter 30cc environ d'eau bidistillée et homogénéiser le contenu de la fiole.
- Additionner 2cc de réactif de Nessler. La coloration se développe si le prélèvement choisi contient plus de 1 γ/cc d'azote ammoniacal.
- Jauger au trait la fiole et homogénéiser.
- La lecture colorimétrique est effectuée à 410 mμ dans la cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur, 30 minutes après l'addition de réactif de Nessler.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 10 à 100 γ/50cc d'azote ammoniacal à partir de la solution de 10 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau bidistillée.
- Ajouter la solution de défecant alcalin en quantité correspondante dans la gamme étalon comme dant le blanc.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de la courbe en } \gamma \times 22 \times 50}{\text{Prélèvement en cc} \times 1000} = \text{N mg/l.}$$

$$NH_3/N = 1,21$$

Remarques :

- Le dosage d'azote ammoniacal est effectué sur des échantillons frais ou conservés à basse température pour empêcher son évolution.
- L'absorption de l'échantillon coloré est corrigée par une prise en double qui a subi le même traitement, sans le réactif de Nessler.

- Pour le travail en série il est préférable d'ajouter le réactif de Nessler dans un interval de temps régulier ce qui permet la lecture colorimétrique dans un temps égal pour chaque échantillon.
- En présence des ions et matières gênant la formation d'iodure de dimercuriammonium (la solution turbide) même après le traitement par le défecant alcalin, procéder à la séparation de l'ammoniaque par distillation avant le dosage colorimétrique descrit ci-dessus (1).
- Le dosage d'azote ammoniacal doit être effectué dans une atmosphère libre d'ammoniaque en utilisant de l'eau bidistillée.

3.7. - DOSAGE DE L'AZOTE NITRIQUE

Principe :

L'acide phénoldisulphonique-1,2,4, donne en présence de nitrates une coloration jaune (dérivés nitrés du phénol). La coloration est stable et mesurée optiquement en milieu alcalin à 480 mμ après 1 heure de développement.

La méthode est reproductible à ± 5 % pour des quantités entre 1 et 40 γ/cc et la sensibilité est de ± 0,1 mg/l (10,11,60).

Interférences :

Les ions NO_2^- et Cl^- gênent le dosage. Pour une détermination d'azote nitrique plus précise, les nitrites éventuellement présents doivent être transformés en nitrates par le permanganate de potassium titré. Déduire la quantité de nitrites aussi obtenue de la teneur des nitrates (valable pour la quantité de nitrites supérieure à 0,2 mg/l). Les échantillons contenant une quantité de Cl^- supérieure à 10 mg/l sont traités par une solution de sulfate d'argent et le précipité est éliminé par la filtration.

Matériel :

- Capsule en porcélaine de 20cc (ou bécher de 25cc)
- Fiole jaugée de 50cc
- Pipettes de précision 2, 5, 10 et 20cc.

Réactifs :

- Solution de l'acide phénoldisulphonique

Dissoudre 25 g de phénol pur (blanc) dans 150cc d'acide sulfurique concentré PA.
Ajouter 75cc d'acide sulfurique fumant (oléum) à 13 % ou 15cc à 65 % et bien mélanger.
Chauffer la solution au bain-marie bouillant pendant 2 heures.

- Solution d'azote nitrique à 1000 γ/cc

  Dissoudre 7,218 g de nitrate de potassium anhydre PA dans de l'eau bidistillée et amener à un litre.

- Solution d'azote nitrique à 10 γ/cc

  A partir de la solution d'azote nitrique à 1000 γ/cc, préparer une solution à 10 γ/cc en le diluant 100 fois.

- Ammoniaque concentré PA
- Solution titré de permanganate de potassium 0,1 N
- Solution de sulfate d'argent à 4,40 g/l.

  Dissoudre 4,40 g de sulfate d'argent PA dans de l'eau bidistillée et amener à un litre (1cc de cette solution est équivalent à 1 mg de Cl).

Mode opératoire :

- Prélever 5 à 10cc d'eau à analyser dans une capsule en porcélaine de 20cc environ.
- Evaporer à sec au bain-marie.
- Ajouter 2cc de la solution de l'acide phénoldisulphonique sur le residu refroidi en le mouillant rapidement.
- Attendre 10 minutes et ajouter 10cc d'eau distillée.
- Après refroidissement ajouter 10cc d'ammoniaque concentré.
- La solution est transvasée dans la fiole jaugée de 50cc en la filtrant si nécessaire.
- La colorimétrie est effectuée à 480 mμ dans le tube en verre de 1 cm de diamètre, après une heure de développement de la coloration.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 10 à 100 γ/50cc d'azote nitrique à partir de la solution à 10 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau distillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de courbe en } \gamma \times 1000}{\text{Prélèvement en cc} \times 1000} = \text{N mg/l.}$$

$$NO_3/N = 4{,}43$$

Remarques :

- Si l'échantillon contient plus de 10 mg/l de Na, on titre le Cl^- par une solution de nitrate d'argent à 0,02 N. On précipite le Cl^- sur une prise de 25cc par la quantité équivalente de solution de sulfate d'argent à 4,40 g/l et on élimine le précipité par filtration dans une fiole jaugée de 50cc.
- Si l'échantillon est coloré faire une correction avec une double prise qui est traitée comme l'échantillon à analyser sans addition d'acide phénoldisulphonique.
- Le dosage de l'azote nitrique doit être fait dans une atmosphère libre de vapeur nitrique ainsi que de composés nitrés.

3.8. - DOSAGE DES PHOSPHATES

Principe :

Les phosphates donnent avec le molybdate d'ammonium, en milieu acide, un complexe de phosphomolybdate. La coloration de "bleu de molybdène", formé à la suite de la réduction de phosphomolybdate par le chlorure stanneux, présente une absorption maximale après 10 à 12 minutes de développement, et sera mesurée optiquement à 630 mμ.

La méthode est reproductible à ± 2 % dans des conditions favorables (interférence et appareil utilisé), pour les quantités entre 0,1 et 3 γ/cc, avec sensibilité maximale de 0,02 γ/cc (11,30,40,58,67).

Interférence :

Les ions siliciques, en solution aqueuse, donnent un silico-molybdate, également réductible et coloré. En milieu acide (entre 0,7 et 1,25 N d'acide sulfurique) l'acide silicique n'est pas ionisé et ne gêne pas le dosage.

Matériel :

- Fiole jaugée de 100cc
- Pipettes précision de 10 et 20cc
- Pipette bâton de 10cc
- Chronomètre

Réactifs :

- Solution de molybdate d'ammonium à 1,5 %

Dissoudre 15 g de molybdate d'ammonium PA dans environ 200cc d'eau bidistillée.
Ajouter 350cc d'acide chlorhydrique 10 N PA dans 400cc d'eau bidistillée.
Refroidir la solution d'acide dilué et l'ajouter dans la solution de molybdate d'ammonium.
Amener à 1000cc avec de l'eau bidistillée.

- Solution de chlorure stanneux à 2,5 %

  Dissoudre 25 g de chlorure stanneux PA dans 900cc d'eau bidistillée.
  Ajouter 100cc d'acide chlorhydrique concentré PA.
  Filtrer si nécessaire et conserver sous une couche de paraffine liquide dans un distributeur automatique.

- Solution de phosphate à 1000 γ/cc

  Dissoudre 1,4330 g de phosphate de potassium (KH_2PO_4) sec, PA dans de l'eau bidistillée.
  Amener le volume à 1000cc.

- Solution de phosphate à 10 γ/cc

  Préparer une solution à 10 γ/cc de phosphate à partir de la solution à 1000 γ/cc, en le diluant 100 fois.

Mode opératoire :

- Prélever 20cc d'eau à analyser, concentré 5 fois, dans une fiole jaugée de 100cc.
- Ajouter 10cc de la solution de molybdate d'ammonium.
- Completer à 100cc avec de l'eau bidistillée et bien homogénéiser.
- Ajouter 10 gouttes (0,5cc) de chlorure stanneux et homogénéiser à nouveau.
- La mesure colorimétrique est effectuée à 630 mμ, dans des tubes en verre de 1 cm de diamètre 10 minutes exactement après addition de chlorure stanneux.

Gamme étalon

- Faire une gamme étalon de 10 à 300 γ/100cc de phosphate à partir de la solution à 10 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau bidistillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de courbe en } \gamma \times 1000}{\text{Prélèvement en cc} \times \text{concentration} \times 1000} = PO_4 \text{ mg/l.}$$

$$P_2O_5/_2PO_4 = 0{,}75$$

<u>Remarques</u> :

- Pour les teneurs en SiO_2 supérieures à 25 mg/l, l'acidité de la solution finale doit être entre 0,7 et 1,25 N.
- La température des solutions finales (échantillons et gamme) doit être entre 20 et 30°C. La différence de température entre l'échantillon et la gamme ne doit pas dépasser 2°C, car pour chaque degré de différence la coloration faible pour 1 %. Il est donc préférable de garder la solution finale environ 1 heure dans la salle climatisée de spectrocolorimetrie, avant le dosage.
- Il est indispensable, pour le travail en série d'ajouter la solution de chlorure de stanneux après un interval de temps régulier (à l'aide d'un chronomètre) ce qui permet la lecture colorimétrique dans un temps égal pour chaque échantillon.
- Pour la mesure colorimétrique à 630 mμ, avec le spectrocolorimètre Bausch et Lomb "Spectronic 20", il est nécessaire de placer le filtre rouge et la cellule sensible aux infrarouges.

3.9. - DOSAGE DU FER TOTAL

Principe :

Les ions ferreux donnent avec 1,10-phénanthroline, un complexe rouge-orange, mesuré optiquement à 508 mμ. Le complexe est stable plusieurs mois, indépendant du pH entre 2 et 9 ainsi que de l'excès de réactifs.

Les ions ferriques sont réduits par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

La méthode est reproductible à ± 3 % pour les quantités entre 0,2 et 5,0 γ/cc et la sensibilité maximale est de 0,05 γ/cc (7,8,40,48,59).

Interférences :

De nombreux ions gênent le dosage en donnant soit une coloration soit un précipité avec 1,10-phenanthroline. En se plaçant entre pH 3 et 3,5, ces interférences sont négligeables.

D'une façon générale, tous les échantillons sont évaporés à sec et repris par l'acide chlorhydrique ce qui permet de doser colorimétriquement même des échantillons colorés et chargés de composés organiques.

Matériel :

- Fiole jaugée de 50cc
- Pipette précision de 20cc
- Pupettes bâton de 1,5 et 10cc.

Réactifs :

- Solution de chlorhydrate de 1,10-phénanthroline, à 1,0 %

  Dissoudre 1,0 g de phénanthroline dans 100cc d'eau distillée.
  Ajouter 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré.
  Conserver cette solution au frais.

- Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %

  Dissoudre 100 g de chlorhydrate d'hydroxylamine PA dans 1000cc d'eau distillée.

- Solution d'acétate de sodium à 25 %

  Dissoudre 250 g d'acétate de sodium PA dans 1000cc d'eau distillée.

- Solution de fer ferreux à 1000 γ/cc

  Dissoudre 1,4297 g d'oxyde de fer (Fe_2O_3) PA dans 20cc d'acide chlorhydrique au 1/2.
  Amener à 1000cc avec de l'eau distillée.

- Solution de fer ferreux à 10 γ/cc

  Préparer une solution à 10 γ/cc de fer à partir de la solution à 1000 γ/cc en le diluant 100 fois.

Mode opératoire :

- Prélever 20cc d'eau à analyser concentrée 5 fois, dans une fiole jaugée de 50cc
- Ajouter 3cc d'hydroxylamine à 10 % et agiter.
- Ajouter 5cc d'acétate de sodium et agiter de nouveau. Le pH doit être entre 3 et 3,5.
- Additionner 1cc de la solution de chlorhydrate de phenanthroline à 1 %
- Jauger la fiole au trait avec de l'eau distillée et bien agiter.
- La mesure colorimétrique est effectuée après 2 heures de développement de la coloration à 508 $m\mu$, dans un tube en verre de 1 cm de diamètre.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 10 à 300 γ/50cc de fer à partir de la solution à 10 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau distillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de la courbe en } \gamma \times 1000}{\text{Prélèvement en cc} \times \text{concentration} \times 1000} = \text{Fe mg/l.}$$

$$Fe_2O_3/Fe_2 = 1,43$$

Remarques :

- Après évaporation des échantillons et reprise par l'acide chlorhydrique, le pH étant identique, il est facile de vérifier pour chaque prise d'échantillon la quantité d'acétate de sodium, pour que le pH final soit entre 3 et 3,5.
- La solution de fer à 1000 γ/cc doit être vérifiée par la titrage avec le bichromate de potassium (solution 0,02 N).
- La solution de fer à 1000 γ/cc peut être préparée à partir de sel de Mohr (7,0217 g/l) mais elle doit être également titrée.
- Il est préférable de préparer avant chaque analyse la solution de fer à 10 γ/cc.

3.10. - DOSAGE DE L'ALUMINIUM

Principe :

Les sels d'aluminium en solution faiblement acide donnent avec l'ériochrome cyanine R, un complexe rouge-violet, présentant le maximum d'absorption, 10 minutes après développement, à 530 mμ.

La méthode est réproductible à ± 5 %, pour les quantités d'aluminium entre 0,05 et 0,5 γ/cc (si les conditions sont rigoureusement respectées), avec sensibilité maximale de 0,02 γ/cc (11,26,27,40).

Interférences :

De nombreux ions, en particulier Fe (III) ferrique, donnent des complexes colorés avec l'ériochrome cyanine R.

Le fer ferrique est complexé par le thioglycolate de sodium et la fixation du pH à 6,0 permet le dosage de 0,1 γ/cc d'alumine en présence des ions interférents en quantité de plus de 100 fois supérieure.

Matériel :

- Fiole jaugée de 50cc
- Pipettesprécision de 5 et 10cc
- Burettes de 25 et 50cc
- Chronomètre

Réactifs :

- Solution d'ériochrome cyanine R à 0,075 %

  Dissoudre 0,75 g d'ériochrome cyanine dans 200cc d'eau distillée.
  Ajouter 25 g de chlorure de sodium PA et 25 g de nitrate d'ammonium.
  Additionner 2cc d'acide nitrique concentré PA et complèter à 1000cc.

- Solution de thioglycolate de sodium à 0,5 %

  Dissoudre 8,8 g de soude en pastille PA dans 500cc d'eau distillée.
  Prélever 50cc de cette solution dans une fiole jaugée de 500cc.

Ajouter 2cc d'acide thioglycolique à 80 % (d = 1,27).
Ajouter 125cc d'alcool éthylique à 95 %
Amener le volume à 500cc avec de l'eau distillée et homogénéiser. La solution ne peut être utilisée que pendant 48 heures.

- Solution tampon d'acétate d'ammonium à pH 6,5

  Dissoudre 320 g d'acétate d'ammonium dans l'eau distillée.
  Ajouter 5cc d'acide acétique glacial et amener à 1000cc. Le pH doit être 6,5. Vérifier à l'aide d'un pH-mètre et corriger si nécessaire.

- Solution d'aluminium à 1000 γ/cc

  Dissoudre 1 g d'aluminium à 99,9 % PA dans 25cc d'acide chlorhydrique 6 N (1/2).
  Amener à 1000cc avec de l'eau distillée.

- Solution d'aluminium à 10 γ/cc

  Préparer une solution à 10 γ/cc d'aluminium à partir de la solution à 1000 γ/cc en le diluant 100 fois.

- Solution de rouge de méthyle à 0,01 % dans alcool éthylique.
- Solution d'acide chlorhydrique dilué (environ 0,5 N).
- Ammoniaque concentré PA.

Mode opératoire :

- Prélever dans une fiole jaugée de 50cc, une quantité d'eau à analyser, concentrée 5 fois, et contenant entre 5 et 25 d'aluminium.
- Ajouter une goutte de rouge de méthyle (coloration rouge).
- Neutraliser par l'ammoniaque concentré (coloration jaune)
- Revenir au pH juste acide à l'aide de l'acide chlorhydrique 0,5 N.
- Ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :

thioglycolate de sodium à 0,5 %	10cc
ériochrome cyanine R à 0,075 %	5cc
tampon acétique à pH 6,5	10cc

- Ajuster à 50cc avec de l'eau distillée et homogénéiser.
- La mesure colorimétrique est effectuée à 530 $m\mu$ dans la cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur, 10 minutes exactement après le développement de la coloration, le pH étant exactement 6,0.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 5 à 30 γ/50cc d'aluminium à partir de la solution à 10 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau distillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de la courbe en } \gamma \times 1000}{\text{Prélèvement en cc} \times \text{concentration} \times 1000} = \text{Al mg/l.}$$

$$Al_2O_3/2Al = 1,89$$

Remarques :

- Le pH de 6,0 doit être rigoureusement exact, car une variation de 0,1 de l'acidité influence l'intensité de la coloration.
- Pour le travail en série, il est indispensable d'ajouter les réactifs après un interval de temps régulier (à l'aide d'un chronomètre) ce qui permet la lecture colorimétrique après un temps égal pour chaque échantillon.

3.11. - DOSAGE DE LA SILICE TOTALE

Principe :

Le molybdate d'ammonium donne avec l'anhydride silicique en milieu acide (pH 1,5-2,0) un complexe jaune de silico-12 molybdate, dont la forme β présente l'absorption maximale entre 410 et 440 mµ.

La coloration est stable entre 20 et 45 minutes. Les résultats sont réproductibles à ± 1 %, pour des teneurs entre 1 et 10 γ/cc, en conditions particulièrement favorables. Dans le cas des eaux d'érosion et de drainage, il est difficile d'obtenir au-dessous de ± 5 %. La sensibilité maximale de la méthode est de 1 γ/cc (9,11,12,37,40,47).

Interférences :

L'ion PO_4 donne également la coloration jaune avec le molybdate d'ammonium. L'interférence due à la présence éventuelle de phosphore est diminuée par l'acide oxalique, ce qui permet d'effectuer le dosage en présence d'une quantité de phosphore 5 fois plus grande que celle de silice.

La silice colloïdale est dissoute par le traitement au bicarbonate de sodium.

Matériel :

- Bécher de 100cc
- Fioles jaugées de 50cc
- Pipettes précision de 10 et 50cc
- Pipette bâton de 5cc
- Entonnoir
- Papier filtre (filtration lente)
- Bain de sable réglable

Réactifs :

- Solution de molybdate d'ammonium à 10 %

  Dissoudre à froid 10 g de molybdate d'ammonium dans 80cc d'eau bidistillée.

Amener la solution au pH 7,5 par addition d'ammoniaque concentré.
Jauger la solution à 100cc (la solution est stable indéfiniment).
Conserver la solution dans un flacon en plastique.

- Solution de silice à 100 γ/cc

Sécher à l'étuve à 160°C la silice pure.
Peser exactement 0,050 g dans une capsule en platine.
Mélanger avec 2 g de carbonate de sodium anhydre PA et chauffer jusqu'à fusion complète.
Dissoudre le contenu du creuset dans de l'eau bidistillée et transvaser dans une fiole jaugée de 500cc.
Compléter la solution au trait et filtrer si besoin est. Cette solution doit être préparée pour chaque série d'analyse.

- Solution d'acide sulfurique N

Ajouter 28cc d'acide sulfurique concentré PA dans 800cc d'eau bidistillée et amener le volume à 1000cc.

- Solution d'acide oxalique à 10 %

Dissoudre 10 g d'acide oxalique PA dans 100cc d'eau bidistillée.

- Bicarbonate de sodium PA

Mode opératoire :

- Prélever 50cc d'eau à analyser dans un bécher de 100cc contenant 0,2 g de bicarbonate de sodium.
- Placer le bécher dans un bain de sable pendant 1 heure à température de 60°C.
- Laisser refroidir.
- Filtrer sur un papier filtre (filtration lente) dans une fiole de 50cc et jauger au trait.
- Prélever 10cc de l'eau traitée dans une fiole de 50cc. Pour les échantillons colorés ou troubles faire double prélèvements.
- Additionner 30cc environ d'eau bidistillée.
- Ajouter 4cc d'acide sulfurique N.
- Ajouter 2cc de solution de molybdate d'ammonium à 10 % et laisser au repos 10 minutes. La coloration jaune se développe si le pH est suffisamment acide. Une vérification de pH final est très importante pour les différentes prises d'eau à analyser.

- Après 10 minutes on ajoute 2cc d'acide oxalique, solution à 10 % et on amène au trait.
- La lecture colorimétrique est effectuée à 410 mµ dans une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur, exactement 30 minutes après l'addition de molybdate d'ammonium.

Gamme étalon :

- Faire une gamme étalon de 100 à 500 γ/50cc de silice à partir de la solution de 100 γ/cc.
- Faire un blanc avec de l'eau bidistillée.
- Traiter la gamme étalon et le blanc comme les échantillons à analyser.

Calcul :

$$\frac{\text{Lecture de courbe en } \gamma \times 1000}{\text{Prélèvement en cc} \times 1000} = SiO_2 \text{ mg/l.}$$

Remarques :

- L'absorption des échantillons colorés est corrigée avec une double prises. Ce double prélèvement doit subir le même traitement sans addition de la solution de molybdate d'ammonium.
- La vérification de pH pour une prise d'échantillons à analyser est effectuée sur un prélèvement à part du même échantillon.
- Pour le travail en série il est préférable d'ajouter le molybdate d'ammonium dans un interval de temps régulier ce qui permet la lecture au colorimètre après un temps égal pour chaque échantillon.
- Pour tous les échantillons et préparations de réactifs, employer uniquement de l'eau bidistillée.

3.12. - DOSAGE DES CHLORURES (Méthode de Mohr)

Principe :

Les chlorures sont dosés par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium comme indicateur (1,11,47)

Matériel :

- Erlenmeyer de 250cc
- Pipettes précision de 50 et 100cc
- Burette précision de 25cc
- Agitateur magnétique avec barreau

Réactifs :

- Solution de nitrate d'argent, titré 0,01 N

  Conserver la solution dans un flacon en verre sombre.
- Solution de chromate de potassium à 10 %

  Dissoudre 10 g de chromate de potassium dans 100cc d'eau distillée.

Mode opératoire :

- Prélever 50 à 100cc d'eau à analyser, dans un erlenmeyer de 250cc.
- Ajouter 3 gouttes de chromate de potassium à 10 %.
- Titrer les chlorures par la solution de nitrate d'argent à 0,01 N (ou moyen d'une burette) jusqu'à l'apparition d'une coloration rouge.

Calcul :

1cc de nitrate d'argent 0,1 N = 3,55 mg de Cl

$$\frac{\text{Lecture de burette en cc} \times 3{,}55 \times 1000}{\text{Prélèvement en cc}} = \text{Cl mg/l.}$$

Remarques :

- Si l'eau à analyser est chargée en matières transportées, il est recommandé d'effectuer une filtration préalable.
- Dans le cas des eaux, contenant une quantité importante de composés souffrés réducteurs (sulfure, hyposulfites) ou de matières organiques, utiliser la méthode Charpantier-Volhard, soit procéder à la destruction de ces composés par le permanganate de potassium et l'eau oxygenée.
- Si l'eau est très basique, effectuer une neutralisation par l'acide nitrique au 1/10, jusqu'à la décoloration de la phénolphtaléine.

3.13. - DOSAGE DES SULFATES (Méthode gravimétrique)

Principe :

Les sulfates sont précipités en milieu faiblement acide, à l'état de sulfate de baryum et déterminés gravimétriquement (1,11,47).

Matériel :

- Bécher de 250cc
- Pipette précision de 100cc
- Pipette bâton de 20cc
- Verre de montre
- Entonnoir
- Papier filtre (filtration lente)
- Creuset en silice (ou porcelaine)
- Plaque chauffante réglable
- Dessicateur

Réactifs :

- Solution de chlorure de baryum à 10 %

  Dissoudre 100 g de chlorure de baryum PA dans 1000cc d'eau distillée.
- Solution d'acide chlorhydrique au 1/2.
- Solution de nitrate d'argent à 10 %

  Dissoudre 10 g de nitrate d'argent dans 100cc d'eau distillée.
  Conserver la solution dans un flacon en verre sombre.
- Solution de methyl-orange à 0,02 % dans l'eau

Mode opératoire :

- Prélever 100cc d'eau à analyser dans un bécher de 250cc.
- Additionner quelques gouttes de la solution de methyl-orange à 0,02 %.
- Ajouter l'acide chlorhydrique au 1/2, jusqu'à réaction acide (coloration rouge).
- Porter le bécher à ébullition en évitant les projections.
- Ajouter goutte à goutte 20cc de la solution de chlorure de baryum à 10 % (au moyen d'une pipette).

- Continuer l'ébullition 10 minutes et retirer du feu.
- Couvrir avec un verre de montre et laisser reposer une nuit sur la plaque chauffante à 60°C environ.
- Décanter le liquide surnageant sur un filtre sans cendre (filtration lente).
- Laver le précipité à l'eau bouillante.
- Répéter l'opération trois fois avant d'entrainer le précipité sur le filtre.
- Laver le filtre à l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'excès de chlorure de baryum (essai au nitrate d'argent à 10 %).
- Porter le filtre à l'étuve à 110°C, jusqu'à dessication.
- Calciner au moufle, dans une capsule en silice, une 1/2 heure à 400°C environ.
- Laisser refroidir dans un dessicateur et peser.

Calcul :

1 mg de sulfate de baryum contient 0,412 mg de sulfates.

$$\frac{\text{Poids de précipité en mg x 0,412 x 1000}}{\text{Prélèvement en cc}} = SO_4 \text{ mg/l.}$$

Remarques :

- Dans le cas d'eau sulfureuse il sera nécessaire d'utiliser une autre technique, car les sulfures risquent de fausser les résultats après oxydation, sous forme de sulfates.
- Dans le cas d'eau très chargée en silice, il faut procéder à la séparation par l'insolubilisation en milieu chlorhydrique.

3.14. - DOSAGE DES CATIONS (Ca, Mg, K et Na en solution)

Principe :

Le dosage des cations alcalins et alcalino-terreux est effectué par spectrophotométrie de flamme (voir paragraphe 2.4.2. - Dosage des bases échangeables dans les sols).

Remarques :

- Les eaux chargées en matières organiques et en matières solides sont préalablement filtrées.
- Les prélèvements sont effectués en fonction de la résistivité comme suit :

Résistivité en ohm/cm	Dilution
inférieur à 100	100 fois
100 - 1000	50 "
1000 - 90000	sans dilution

Les valeurs de résistivité supérieures à 90000 sont considérées comme limite de sensibilité de la méthode, correspondant aux teneurs des cations inférieures à 0,01 mg/l.

4. A N N E X E S

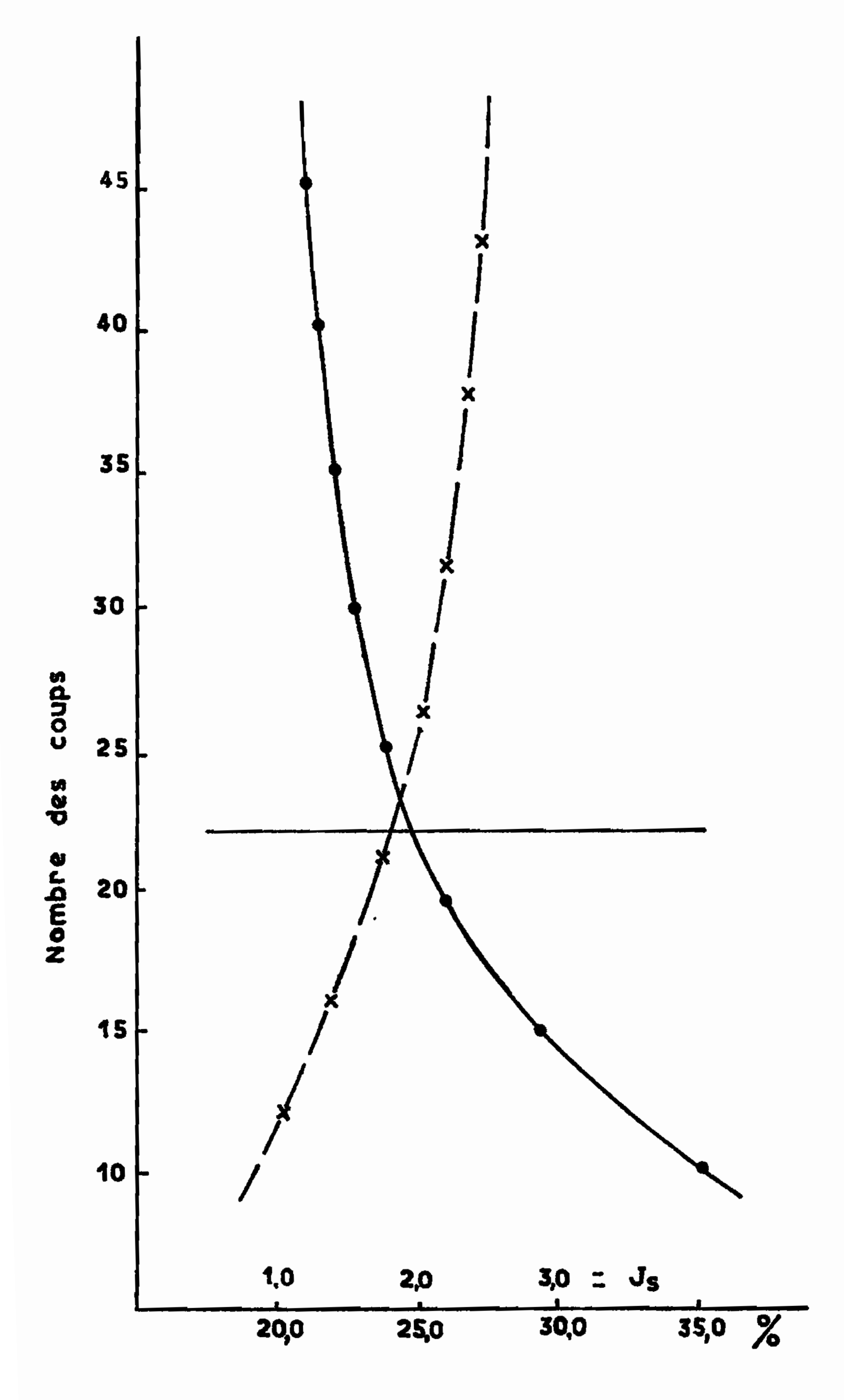

45
40
35
30
25
20
15
10
Nombre des coups
1,0
2,0
3,0 = Js
20,0
25,0
30,0
35,0
%
Agrégats au Benzène

Figure nº 1

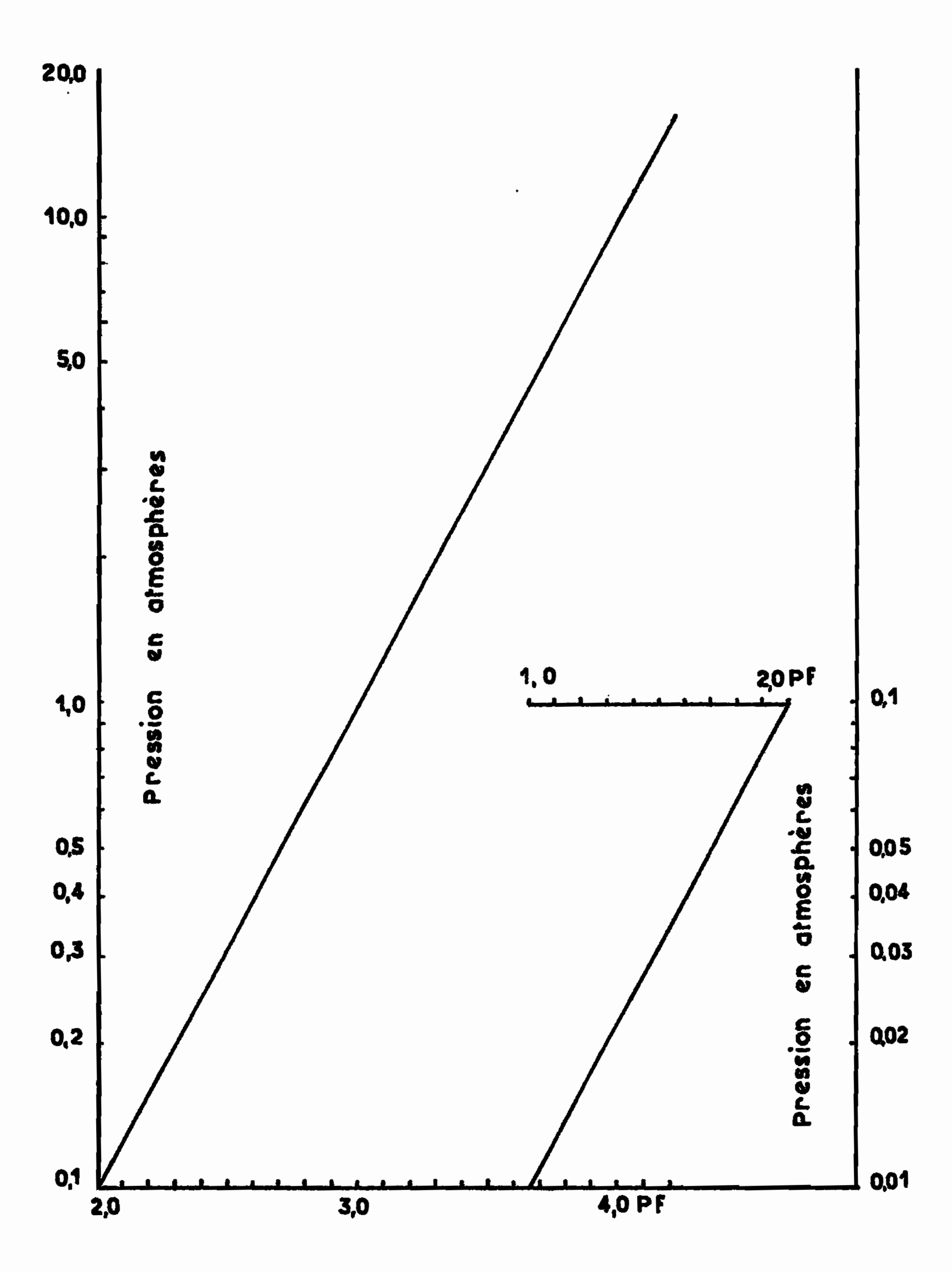

20,0
10,0
5,0
1,0
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
Pression en atmosphères
1, 0
2,0 PF
0,1
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
Pression en atmosphères
2,0
3,0
4,0 PF

Figure nº 2

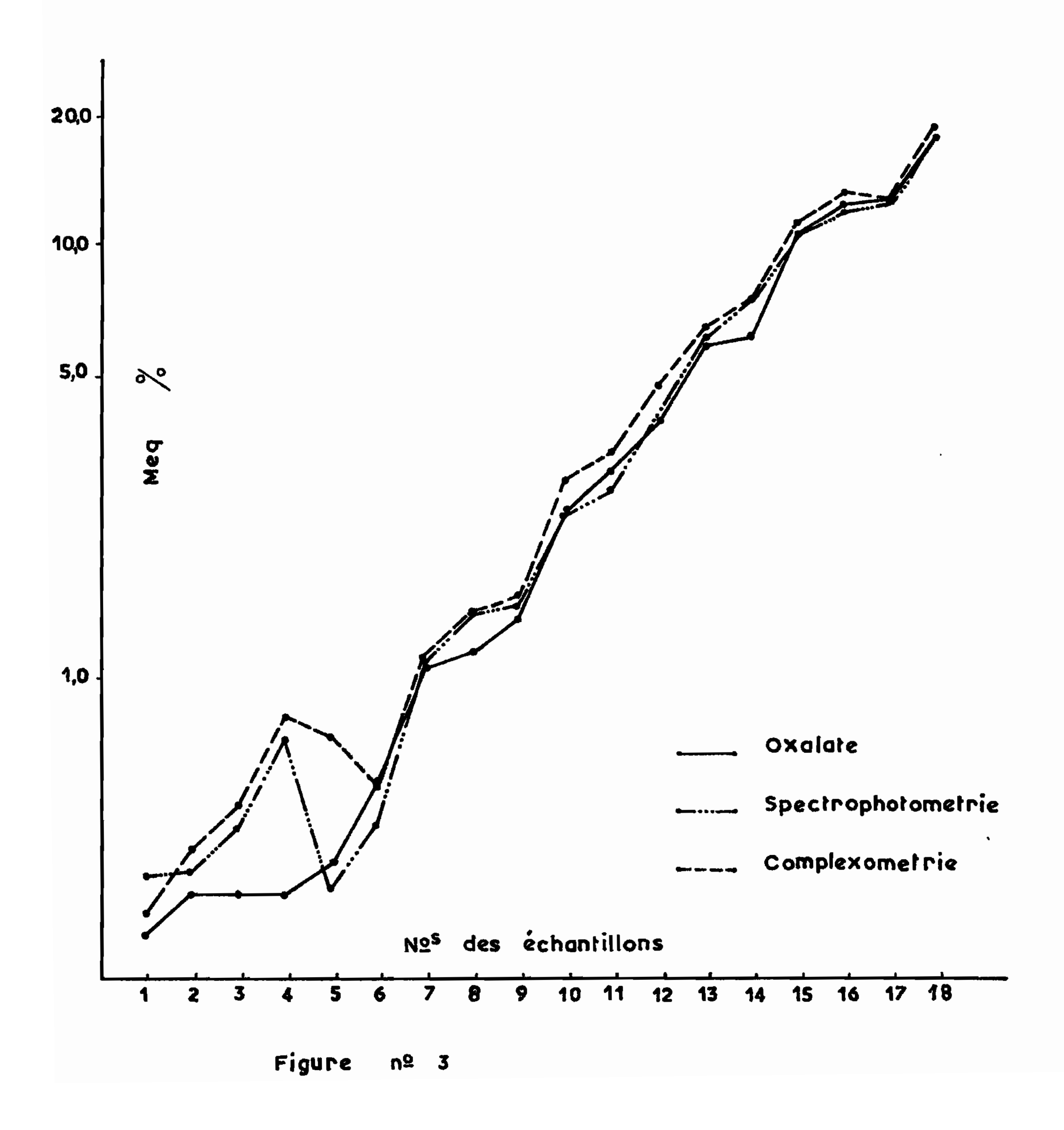

Ca - échangeable
20,0
10,0
5,0
1,0
Meq %
Oxalate
Spectrophotometrie
Complexometrie
Nos des échantillons
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

Figure nº 3

Mg - échangeable

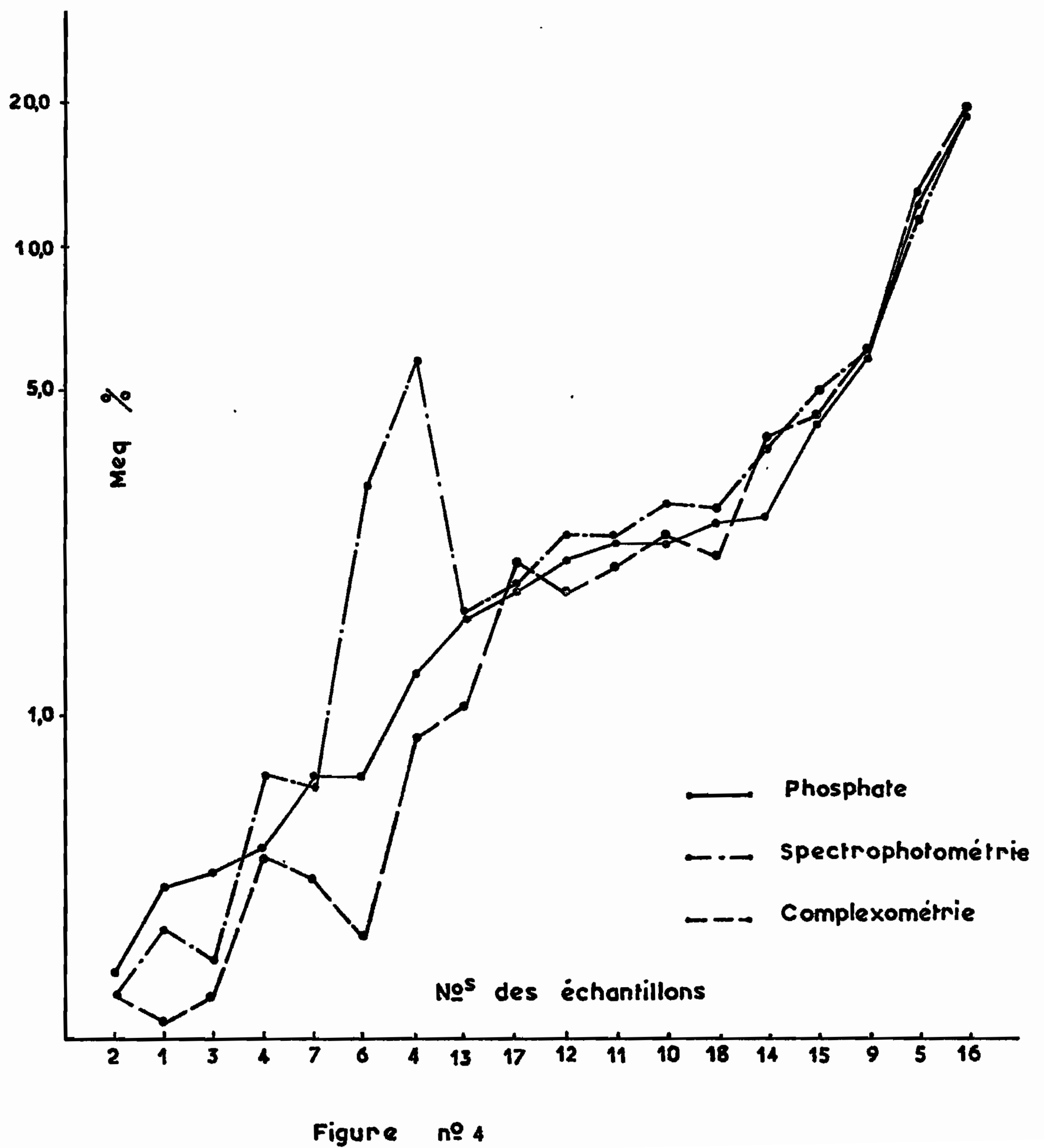
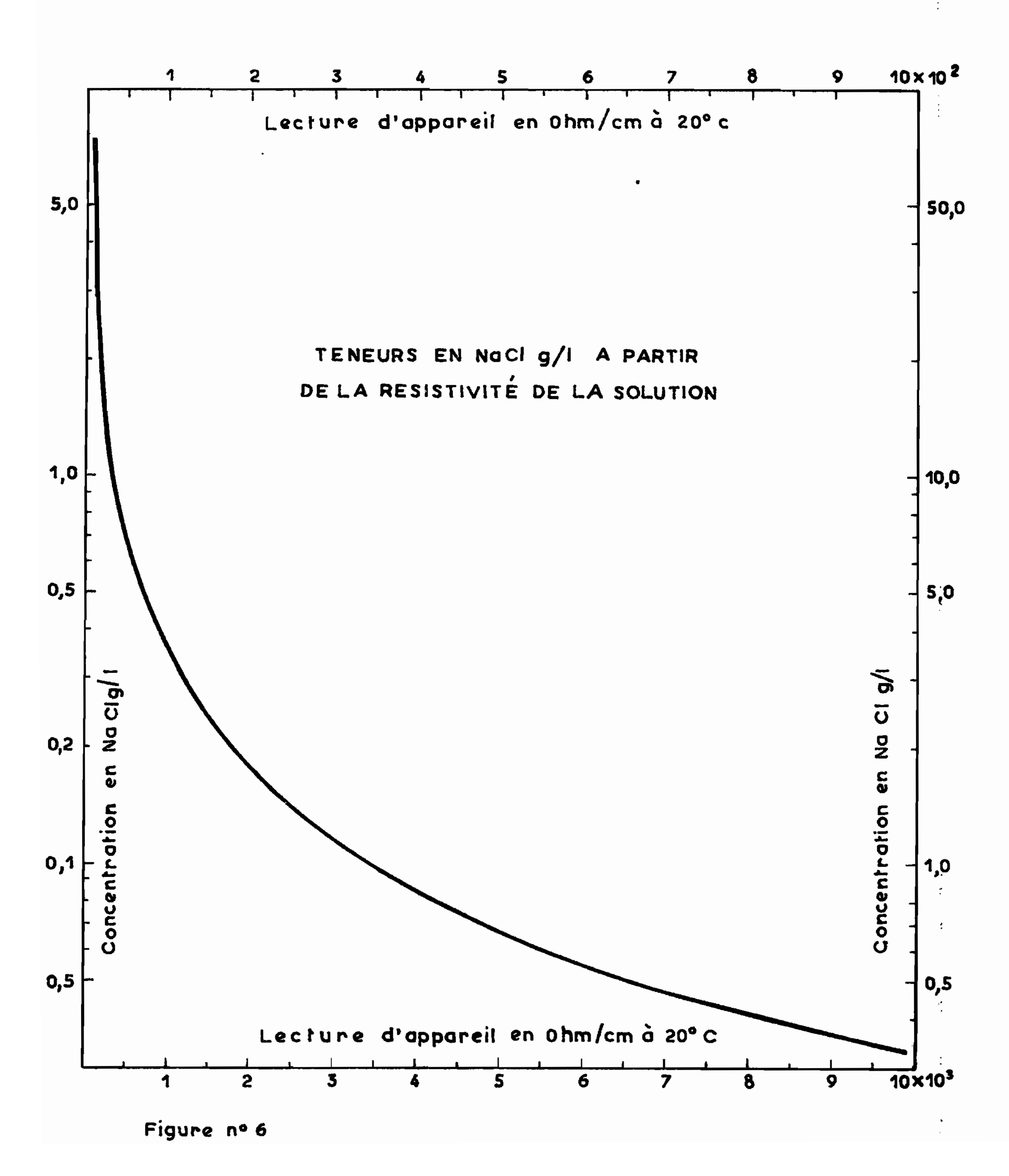


Figure n° 4



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10×10²
Lecture d'appareil en Ohm/cm à 20° c
TENEURS EN NaCl g/l A PARTIR
DE LA RESISTIVITÉ DE LA SOLUTION
5,0
1,0
0,5
0,2
0,1
0,5
50,0
10,0
5,0
1,0
0,5
Concentration en NaClg/l
Concentration en Na Cl g/l
Lecture d'appareil en Ohm/cm à 20° C
10×10³

Figure n° 6

5. BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1 - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - 1965. Standard methods for the examination of water and wastewater. New-York, p. 511.

2 - AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY - 1965. Methods of soil analysis. Madison, U.S.A., p. 1572.

3 - BAVER (L.D.) - 1956. Soil physics. New-York, p. 244.

4 - BENEDEN VAN (G.) - 1953. Les techniques de dosage des azotes dans les eaux. C.B.E.D.E., N° 36, p. 12.

5 - BOLTZ (D.F.) - 1958. Colorimetric determination of nonmetals. Inter. Publ., New-York, pp. 75-97.

6 - BREMNER (J.M.) - 1960. Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. J. Agr. Sci., n° 55, pp. 1-23.

7 - BUYDENS (L.) and MUYLLE (R.) - 1952. Dosage du fer dans les eaux. C.B.E.D.E., Vol. IV, N° 18, p. 241.

8 - CALDWELL (D.H.) and ADAMS (R.B.) - 1946. Colorimetric determination of iron in the water with o-phenantroline. J. AWWA, n°38, p; 727.

9 - CARLSON (A.B.) and BANKS (C.V.) - 1952. Spectrophotometric determination of silicon. Anal. Chim., n° 24, p. 472.

10 - CHAMOT (E.M.) and PRATT (D.S.) - 1909,1910,1911. A study on the phenoldisulfonic acid method for the determination of nitrates in the water. J. Am. Chem. Soc., N° 31, p. 922, N°32, p. 630, N°33, p. 366.

11 - CHARLOT (G.) - 1966. Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. Masson Paris, p. 431.

12 - CHOW (D.T.W.) and ROBINSON (R.J.) - 1953. The forms of silicate available for colorimetric determination. Anal. Chem. n°25, p. 646.

13 - COMBEAU (A.) et MONNIER (G.) - 1961. Méthode d'étude de la stabilité structurale. Application aux sols tropicaux. Sols Afric., Vol. VI, n° 1, p. 6-32.

14 - COREY (A.T.) - 1957. Measurement of water and air permeability in unsaturated soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., N° 21, p. 7-10.

15 - DEB (B.C.) - 1950. The estimation of iron oxydes in soils and clays and their removal. Soil Sci., N° 2, Vol. I, p. 212-220.

16 - DEMOLON (A.) et BASTISSE (E.M.) - 1935. Sur la dispersion des colloïdes argileux. Application à leur extraction. Ann. Agron. p. 1-15.

17 - DEMOLON (A.) - 1952. Dynamique du sol. Dunod-Paris, 1 vol., p. 520.

18 - DUCHAUFOUR (Ph.) - 1965. Précis de Pédologie, Masson-Paris, p.423.

19 - DUCHAUFOUR (PH.) et JACQUIN (F.) - 1966. Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. Bull. E.N.S.A. Nansy,, Tome VIII, Fasc. 1.

20 - DUTHION (C.) - 1965. Dosages des bases échangeables à l'aide du photomètre à flamme "Eppendorf". Ann. Agron., N° 16, p.433-438.

21 - DUVAL (A.) - 1964. Sci. du Sol, N° 2, p. 53.

22 - FEODOROF (A.) - 1958. Un appareil pour le tamisage de la terre sous l'eau. Ann. Agron., N° 4, p. 537-548.

23 - GEORGE (N.C.) - 1952. A note on the Pressure Plate-Membrane apparatus. Soil Sci., N° 74, p. 315-322.

24 - HARRISON (J.B.) - 1933. The katamurphism of igneous rocks under humid tropical conditions. Imp. Bur. of Soil Sci.

25 - HENIN (S.), MONNIER (G.) et COMBEAU (A.) - 1958. Méthode pour l'étude de la stabilité structurale des sols. Ann. Agron., N° 1 p. 73-92.

26 - HILL (U.T.) - 1956. Direst photometric determination of aluminium in iron ores. Anal. Chem., N° 28, p. 1252-1259.

27 - JONES (L.T.) and THURMAN (D.A.) - 1957. The determination of aluminium in soil, ash and plant materials using eriochrome cyanine R Plant and Soil, N° 9, p. 131-142.

28 - KILMER (V.J.) - 1960. The estimation of free iron oxydes in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., N° 24, p. 420-421.

29 - KIRK (P.L.) 1950. - Kjeldahl method for total nitrogen. Anal. Chem., N° 22, p. 354-358.

30 - KITSON (R.E.) and MELLON (M.G.) - 1944. Further studies of the molybdenum bleu reaction. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., N° 16, p. 466.

31 - KJELDAHL (J.) - 1883. Neue methode zur bestimmung des stickstoffs in organischen körpern. Z. Anal. Chem., N° 22, p. 366-382.

32 - LEAL SILVA (J.N.) et SEGALEN (P.) - 1968. Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols à hydroxydes. Doc. Tec., ORSTOM, p. 29.

33 - LEFEVRE (P.) - 1961. Contribution à l'étude de la capacité d'échange et des bases échangeables de sols non calcaires. Ann. Agron., N° 12, p. 169-206.

34 - LEFEVRE-DROUET (E.) et MERIAUX (S.) - 1963. Bilan des cations échangeables en sols lessivés. Ann. Agron., N° 14, p. 239-260.

35 - MACKENZIE (H.A.) and WALLACE (H.S.) - 1954. The Kjeldahl determination of nitrogen. Austral. J. Chem., N° 7, p. 55.

36 - MILTON (R.F.) 1951. Formation of silico molybdate. Analyst, N° 76, p. 431.

37 - OLLAT (C.) et PELLOUX (P.) - 1957. Analyse d'un sol ou d'une argile par attaque aux trois acides. Fasc. ronéo. ORSTOM,p.16.

38 - OLSEN (S.R.), COLE (C.V.), WATANABE (F.S.) and DEAN (L.A.) - 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dept. of Agric., Circ. N° 939.

39 - PELOUX (P.) Méthodes utilisées au laboratoire de chimie du sol à SSC-Bondy (non publiée).

40 - PINTA (M.) - 1962. Recherches et dosages des éléments traces. Dunod-Paris, p. 726.

41 - RICHARDS(L.A.) - 1944. Methods for mounting porous plater, used in soil moisture measurements. Agr. Jour., N° 69, p. 215-235.

42 - RICHARDS (L.A.) - 1949. Methods of measuring soil moisture tension. Soil Sci., N° 68, p. 95-112.

43 - ROBICHET (O.) - 1957. Recherches sur les oxydes de fer et de manganèse dans les sols. Ann. Agron., N° IV, p. 511-572.

44 - ROBINSON (G.W.) - 1922. A new method for the mechanical analyses of soils and other dispersions. J. Agr. Sci.n° 12, p. 306-321.

45 - ROBINSON (G.W.) The dispersion of soils in mechanical analysis. Imp. Bur. Soil Sci. Techn. Comm., N° 26.

46 - ROBINSON (G.W.) - 1936. Soil, their origin, constitution and classification. 2e edit., Thomas Murby & C° - London, p. 16.

47 - RODIER (J.) - 1960. L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau. Dunod-Paris, p. 358.

48 - SANDELL (E.B.) - 1959. Colorimetric determination of traces of metals. Interscience Publishers, New-York, 3rd. Ed., Chap. 22.

49 - SAUNDERS (W.M.H.) and WILLIAMS (E.G.) - 1955. Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. J. Soil Sci., N° 6, p. 254-267.

50 - SAWYER (C.N.) - 1953. pH Adjustement for determination of ammonia nitrogen. Anal. Chem., N° 25, p. 816.

51 - SCHOLLENBERGER (C.J.) - 1927. A rapid approximate method for determining soil organic matter. Soil Sci., N° 24, p. 65-68.

52 - SCHOLLENBERGER (C.J.) et DREIBELBIS (F.R.) - 1930. L'extraction des bases échangeables par une solution normale d'acétate neutre. Soil Sci., N° 30, p. 161-173.

53 - SCHOLLENBERGER (C.J.) - 1945. Determination of soil organic matter. Soil Sci.n N° 59, p. 53-56.

54 - SCHOLLENBERGER (C.J.) and SIMON (R.H.) - 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil. Ammonium acetate method. Soil Sci., N° 59, p. 13-25.

55 - SEGALEN (P.) - 1964. Le fer dans le sol. Doc. Tec., ORSTOM.

56 - SEGALEN (P.) - 1965. Les produits alumineux dans les sols de la zone tropicale humide. Cah. ORSTOM ser. Pédologie, Vol. III, Fasc. 2,

57 - SEGALEN (P.) - 1968. Note sur une méthode de dosage des produits amorphes des sols

58 - SLETTEN (O.) and BACH (C.M.) - 1961. Modified stannous chloride reagent for orthophosphate determination. J. AWWA, N°53, p.1031.

59 - SNELL (F.) and (C.) - 1956. Colorimetric methods of analysis. Van Nostrang, New-York, p. 793.

60 - TARAS (M.J.) - 1950. Phedoldisulfonic acide method of determining nitrates in water-Photometric study. Anal. Chem., N°22, p. 1020.

61 - THOMANN (Ch.) - 1963. Quelques observations sur l'extraction de l'humus dans les sols ; Méthode au pyrophosphate de sodium. Cah. ORSTOM, ser. Pédologie, N° 3, p. 43-72.

62 - TRUOG (E.) - 1930. The determination of readily available phosphorus of soil. J. Amer. Soc. of Agron., N° 22, p. 874-882.

63 - WALKLEY (A.) and BLACK (J.A.) - 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic water and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci., N° 37, p. 29

64 - WALKLEY (A.) - 1935. An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in soils. J. Agric. Sci., N° 25, p. 598-609.

65 - WALKLY (A.) - 1946. A critical examination of a rapid méthod for determining organic carbon in soils - effect of variation in digestion conditions and of inorganic soil constituents. Soil Sci., N° 63, p. 251-263.

66 - WILLARD (H.H.) and GREATHOUSE (L.H.) - 1917. The colorimetric determination of manganese by oxydation with periodate. J. Amer. Chem., N° 39, p. 2366-2377.

67 - WOODS (J.T.) and MELLON (M.G.) - 1941. Molybdenum bleu reaction. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., N° 13, p. 760.